I.

CHARAKTERISTIK VON PSEUDOSÄUREN

DURCH

ABNORME BEZIEHUNGEN ZWISCHEN IHREN AFFINITÄTSKONSTANTEN

UND DER

HYDROLYSE IHRER SALZE.

II.

ÜBER BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN

FARBE UND KONSTITUTION VON OXIMIDOKETONEN

UND IHREN DERIVATEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 14. JUNI 1901

VON

ADOLF BARTH

AUS FRANKFURT AM MAIN.

ACAD. LIBRARY WÜRZ.

WÜRZBURG.

KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1901.

MEINEN TEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0225

Nachstehende Arbeit wurde vom Februar 1900 bis April 1901 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch,

meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das mir allzeit entgegengebrachte grosse Wohlwollen und den Beistand, den er mir während der Ausführung dieser Untersuchung zukommen liess.

I.

Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen ihren Affinitätskonstanten und der Hydrolyse ihrer Salze.

Allgemeiner Teil.

Die Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze werden bekanntlich durch die von Arrhenius[1]) in seiner Arbeit: „Über Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten" aufgestellte Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,v} = \frac{\alpha^2}{k} \qquad (I)$$

In dieser Gleichung ist x der hydrolysirte Anteil des Salzes, v die Verdünnung in Litern, α der Dissociationsgrad des Wassers nach van t'Hoff und k die Affinitätskonstante.

Ist der Grad der Hydrolyse x kleiner als 0,0010, dann darf für $1 - x = 0{,}9990$ in obige Gleichung 1 eingesetzt werden, weil die Affinitätskonstante nur auf zwei Stellen genau bestimmt werden kann.

Nach der Affinitätskonstante aufgelöst ergiebt die Gleichung I:

$$k = \frac{\alpha^2\,(1-x)\,v}{x^2} \text{ bezw. } \frac{\alpha^2\,v}{x^2} \qquad (II)$$

[1]) Zeitschr. phys. Chem. V. 1.

Der Grad der Hydrolyse wird folgendermassen aus der Affinitätskonstanten berechnet:

$$x = -\frac{\alpha^2 v}{2k} + \sqrt{\frac{\alpha^2 v}{k}} \text{ bezw. } \sqrt{\frac{\alpha^2 v}{k}} \qquad \text{(III)}$$

Die Beziehungen zwischen Affinitätskonstante und Hydrolyse können natürlich nur dann auf rechnerischem Wege verfolgt werden, wenn alle in Betracht kommenden Grössen quantitativ bestimmbar sind, oder doch zum Mindesten mit zuverlässiger Genauigkeit geschätzt werden können.

Die Richtigkeit obiger Gleichungen ist neuerdings von Walker[1]) in exakter Weise für schwache bis sehr schwache Säuren experimentell bewiesen worden. Derselbe hat mit grösster Sorgfalt unter Anwendung möglichst reinen Wassers die bis dahin noch nicht bezw. noch nicht genau bestimmten Affinitätskonstanten zahlreicher sehr schwacher Säuren ermittelt und aus den Affinitätskonstanten die Hydrolyse der betreffenden Alkalisalze in wässeriger Lösung berechnet. Die so berechneten Grade der Hydrolyse stimmten mit den von Shields[2]) durch die Verseifung von Aethylacetat gefundenen Werten sehr befriedigend überein. Ebenso wie nach obiger Gleichung III aus der Dissociationskonstante der Säure die Hydrolyse ihrer Salze bestimmt werden kann, so ist natürlich auch umgekehrt nach Gleichung I aus der nach einer der bekannten Methoden bestimmten Hydrolyse die Dissociationskonstante mit annähernder Genauigkeit zu berechnen.

Die auf Grund der Dissociationstheorie aufgestellte und experimentell bestätigte Arrheniussche Gleichung ist aber, wie gezeigt werden wird, für gewisse Fälle nicht gültig — nämlich für sogenannte Pseudosäuren, — das heisst für solche Wasserstoffverbindungen, die sich bei der Salzbildung intramolekular umlagern. Angedeutet wurde diese Thatsache bereits durch die von A. Hantzsch[3]) beobachteten, als „abnorme“ Neutralisationsphänomene bezeichneten Erscheinungen, die dann eintreten, wenn die Salze anders konstituiert sind als die zugehörige

[1]) Zeitschr. phys. Chem. XXXII. 137.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. XII. 167.
[3]) Berl. Ber. XXXII. 3089.

Wasserstoffverbindung; mit anderen Worten: wenn die Wasserstoffverbindung eine sogenannte Pseudosäure ist.

Wenn z. B. ein Salz wie Phenylnitromethannatrium neutral reagiert, also nicht merklich hydrolysiert ist, andererseits aber das freie Phenylnitromethan ebenfalls neutral reagiert, also überhaupt nicht eine wirkliche Säure ist, so liegt hier der elektrochemische Widerspruch klar zu Tage: dass nämlich einem neutral reagierenden Alkalisalze, das doch von einer echten Säure mit saurer Reaktion und bestimmbarer Affinitätskonstante abzuleiten ist, thatsächlich eine völlig indifferente Wasserstoffverbindung zugehört.

Der Widerspruch ist bekanntlich dadurch gelöst, dass dem Salze eine constitutiv analoge Wasserstoffverbindung, ein Isonitrokörper, zugehört, — der zufolge seiner Indikatorreaktion und der Leitfähigkeit eine echte Säure ist, der aber in freiem Zustande mehr oder weniger labil ist, also mehr oder weniger schnell in den echten stabilen Nitrokörper, die indifferente Pseudosäure übergeht.

Diese Isonitrokörper sind häufig so labil, dass sie sich nicht isolieren, ja bisweilen nicht einmal vorübergehend nachweisen lassen, sondern fast spontan in die echten Nitrokörper übergehen. In solchen Fällen, in denen das Salz neutral und die Wasserstoffverbindung ebenfalls neutral ist, in denen also das System (Natronsalz + HCl) im stationären Endzustande (NaCl + Pseudosäure) wieder neutral und nicht sauer ist, genügen diese abnormen Neutralisationsphänomene zum Nachweise, dass die betreffende freie Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure ist.

Auf Grund derartiger Entwickelungen hat bereits vor zwei Jahren A. Hantzsch in der Arbeit: „Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen[1])“ den Satz aufgestellt: Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysiertes Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Alkalisalz eine andere Konstitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung.

Dieser einfachste Fall ist jedoch der seltenste; denn es giebt zahlreiche Wasserstoffverbindungen, die einerseits in wässeriger

---

[1]) Berl. Ber. XXXII. 575.

Lösung schwach sauer reagieren und etwas leiten, also zu gewissem Betrage als echte Säuren ionisiert sind, und die andererseits Alkalisalze von alkalischer Reaktion, also mit einem gewissen Grade der Hydrolyse bilden. Wie man in solchen Fällen bisweilen entscheiden kann, ob die betr. Wasserstoffverbindungen Pseudosäuren sind, ist von A. Hantzsch in der Arbeit „Zur Charakteristik von echten Säuren und Pseudosäuren[1])“ gezeigt worden.

Die dort gegebenen Charakteristika waren indessen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, die Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren, namentlich wenn dieselben sehr schwer löslich sind, einigermassen genau zu bestimmen. Die aus den Leitfähigkeitszahlen minimal dissociierter Verbindungen berechneten Werte waren meist zu hoch, bisweilen sogar viel zu hoch ausgefallen, infolge mangelnder Reinheit des Leitfähigkeitswassers: so die Bestimmungen Baders[2]) und Hantzschs[3]) für Phenole und Oxime, die Trübsbachs für Ureide[4]) und die Ostwalds für Nitrophenole[5]). —

Erst in der oben erwähnten Arbeit Walkers sind derartige sehr kleine Affinitätskonstanten richtig bestimmt worden.

Danach ist es aber nunmehr möglich, durch Bestimmung der Affinitätskonstante einerseits und der Hydrolyse der zugehörigen Alkalisalze andererseits, zu entscheiden, ob die betreffende Wasserstoffverbindung und die zugehörige Metallverbindung von gleicher oder von verschiedener Konstitution sind. Denn ebenso wie Walker gezeigt hat, dass die Arrheniussche Gleichung für echte, auch sehr schwache, Säuren gilt, so habe ich umgekehrt für gewisse Fälle ihre Ungiltigkeit erweisen können, das heisst mit anderen Worten: „Diejenigen Wasserstoffverbindungen, für welche die Arrheniussche Gleichung I), bezw. die Gleichungen II) und III) zu den Ungleichungen:

---

1) Berl. Ber. XXXII. 3066.
2) Zeitschr. phys. Chem. VI. 289.
3) Berl. Ber. XXXII. 3066, 3089, 3101.
4) Zeitschr. phys. Chem. XVI. 708.
5) Journ. Prakt. Chem. 52, 353.

$$\frac{x^2}{(1-x)\,v} < \frac{\alpha^2}{k} \quad (I') \qquad k < \frac{\alpha^2 v}{x^2} \quad (II') \qquad x < \sqrt{\frac{\alpha^2 v}{k}} \quad (III')$$

werden, sind Pseudosäuren.

Bei diesem experimentellen Nachweise waren verschiedene praktische Schwierigkeiten zu überwinden. Die einigermassen genaue Bestimmung der Affinitätskonstanten von sehr schwachen Säuren setzt nach Walker ein sehr reines Wasser voraus; diese Bestimmung wird häufig noch durch die geringe Wasserlöslichkeit der als Pseudosäure nachzuweisenden Verbindung erschwert.

Diese Schwierigkeiten sind jedoch grösstenteils überwunden worden; auch lassen die der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung anhaftenden Fehlerquellen namentlich bei minimal leitenden und gleichzeitig schwer löslichen Stoffen die Affinitätskonstanten höchtens grösser, die daraus berechneten Hydrolysen also kleiner erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind — sie wirken also zu Ungunsten der nachzuweisenden Ungleichung — so dass man umsomehr sagen kann: in derartigen Fällen wird der thatsächlich bestehende Widerspruch zwischen der Grösse der Affinitätskonstante und der Hydrolyse der Alkalisalze noch grösser sein, als die aus den Beobachtungen berechnete Abweichung.

Auch die exakte Bestimmung der Hydrolyse nach der Verseifungsmethode ist manchmal erschwert: wenn nämlich die betreffende Wasserstoffverbindung sehr wenig löslich ist, fällt sie bei fortschreitender Verseifung aus, stört dadurch natürlich das Gleichgewicht und verhindert so eine genaue Bestimmung der hydrolytischen Spaltung. — In diesen Fällen kann die Hydrolyse nach der von R. C. Farmer kürzlich publizierten Verteilungsmethode[1]) bestimmt werden, wie dies der Autor für das Oxyazobenzolnatrium gethan hat.

Bei einem sehr geringen Grade der Hydrolyse kann dieselbe nicht mehr exakt bestimmt werden. So erreicht die Verseifungsmethode bei Salzen vom Verhalten des Natriumacetats mit einer Hydrolyse von 0,015 % bei $v = 32$ und 25° praktisch die Grenze. Diese Grenze liegt bei intensiv farbigen Salzlösungen infolge

[1]) Chem. Soc. 1901, 863.

der Titrationsschwierigkeiten bei einem noch etwas höheren Grade der Hydrolyse. Man kann aber auch in solchen Fällen natürlich den sicheren Schluss ziehen: Salze von neutraler oder fast neutraler Reaktion, also von nicht mehr deutlich nachweisbarer Hydrolyse, müssen sich von Säuren mindestens von der Stärke der Essigsäure ableiten; wenn nun die reellen Wasserstoffverbindungen eine viel kleinere Affinitätskonstante als die Essigsäure ($K = 0{,}0018$) besitzen, so sind dieselben nicht die echten Säuren, sondern Pseudosäuren.

Umgekehrt kann man auch, wenn die Affinitätskonstante unbestimmbar klein ist, folgendes schliessen: Da Phenol mit der sehr kleinen Affinitätskonstante $K = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ bei ziemlicher Verdünnung noch deutlich sauer auf empfindliches Lackmus reagiert, so müssen Wasserstoffverbindungen, die bei gleichen Bedingungen neutral oder weniger deutlich sauer reagieren, also noch weniger Wasserstoffionen abspalten, sicher noch kleinere Affinitätskonstanten als Phenol besitzen; sie müssten also Natriumsalze erzeugen, die noch stärker als Phenolnatrium (Hydrolyse $= 5{,}4\,\%$ bei $v = 32$ und 25^0) hydrolisiert sind. Wenn aber die Hydrolyse dieser Natriumsalze aus neutral reagierenden Wasserstoffverbindungen viel geringer ist, als die des Phenolnatriums, so sind diese Wasserstoffverbindungen ebenfalls Pseudosäuren.

Wenn eine derartige Pseudosäure entsprechend einem bestimmbaren Dissociationsgrade in wässeriger Lösung zu einem gewissen Betrage ionisiert ist, so werden aus bereits früher entwickelten Gründen die Ionen nicht der Pseudosäure, sondern der in den Salzen auftretenden echten Säure zugehören.

Über den Zustand des undissociierten Anteils der in wässeriger Lösung enthaltenen Pseudosäure lässt sich aus den vorliegenden Thatsachen allein nichts bestimmtes aussagen. Derselbe könnte entweder undissociierte Pseudosäure oder auch undissociierte echte Säure sein, oder endlich aus einem Gleichgewichte beider bestehen. Hierüber wird jedoch eine demnächst erscheinende Arbeit: „Über die Erkennung von Pseudosäuren durch ihr elektrisches Verhalten in Gemischen von Alkohol und Wasser", in dem Sinne Aufklärung bringen, dass der undissociierte Anteil wirklich als unveränderte Pseudosäure gelöst ist:

ein Schluss, der für eine specielle Untergruppe von Pseudosäuren bereits aus einer anderen Erscheinung hergeleitet worden ist: nämlich für die Violursäuregruppe, oder allgemein für diejenigen Pseudosäuren, die als solche farblos sind, während ihre Ionen und festen Salze vom Typus der echten Säuren farbig sind. Denn wenn die colorimetrische Untersuchung gezeigt hat, dass die Intensität der Farbe z. B. von wässerigen Violursäurelösungen proportional dem Dissociationsgrade ist, so heisst das natürlich: dass der undissociierte Anteil als (farblose) Pseudosäure gelöst ist.

Aus alledem wird es also fast sicher, dass die Isomerisation der Pseudosäure zur echten Säure in wässeriger Lösung nur gleichzeitig mit der Ionisation möglich ist, dass also durch Übergang in wässriger Lösung der als „Ionisationsisomerie" bezeichnete Vorgang stattfindet.

Experimenteller Teil.

Der Bestimmung der Hydrolyse durch die Methylacetatmethode ist nichts wesentlich neues hinzuzufügen. Die Bestimmung der Affinitätskonstanten hingegen ist, da es sich gerade bei Pseudosäuren meist um sehr schwache Elektroyte, häufig auch um sehr schwer lösliche Stoffe handelt, nur unter sehr subtilen Bedingungen ausführbar.

Sie erfordert vor allem ein sehr reines Wasser, das nach Walker höchstens eine spezifische Leitfähigkeit von $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ besitzen darf und vor der Berührung mit Luft namentlich beim Lösen der zu untersuchenden Stoffe möglichst zu schützen ist, da sonst die Leitfähigkeit durch Absorption von Kohlensäure rapid steigt.

Walker[1]) hat das für die Bestimmung der Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren unbedingt nötige reine Wasser in einem besonders kontruierten Apparate durch successive Destillation mit alkalischem Permanganat, mit Phosphorsäure und nachfolgende Destillation ohne Zusatz irgendwelcher Agentien erhalten.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 32, 137.

Auch ich benutzte anfangs dieses Verfahren, fand jedoch, dass ein Wasser von der verlangten Beschaffenheit viel einfacher auf folgende Weise durch fraktionierte Destillation zu erhalten ist: Frisch destilliertes Wasser, das dem Einflusse der Laboratoriumsluft noch nicht ausgesetzt gewesen sein darf, wird in einem kupfernen Destillationsapparate von 45 bis 50 Litern mit Zinnkühler, der nur zur Bereitung von „Leitfähigkeitswasser" dient, nochmals destilliert. Man bestimmt von Zeit zu Zeit die Leitfähigkeit des übergehenden Wassers und trägt die dabei gefundenen Werte als Ordinaten, die überdestillierten Volumina als Abscissen, in ein Koordinatensystem ein; die so erhaltenen Punkte bilden eine Kurve, die, wenn etwa die Hälfte des Wassers überdestilliert ist, einem Minimum der Leitfähigkeit zustrebt, dann aber wieder allmählich steigt. In der Nähe dieses Minimums lassen sich aus etwa 45 Litern gewöhnlichen destillierten Wassers, je nach der Güte des ursprünglichen Wassers, etwa 1—4 Liter Wasser von einer Leitfähigkeit von $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ erhalten, dass also sogar noch etwas reiner ist, als das Walkersche Wasser. Zur Prüfung des Wassers während der Destillation endigt der Zinnkühler zweckmässig in einer syphonartig gebogenen engen Röhre. Zeigt das Wasser die erforderte geringe Leitfähigkeit, so wird es in einer der üblichen Vorratsflaschen unter Luftabschluss gesammelt. Beim Aufbewahren nimmt seine Leitfähigkeit selbst in schon lange in Gebrauch befindlichen Gefässen und beim sorgfältigsten Ausschluss der Atmosphäre stetig zu; schon nach einigen Tagen ist es unbrauchbar. Es muss daher möglichst rasch nach seiner Herstellung verwendet werden.

Die Leitfähigkeit dieses Wassers wächst natürlich ebenfalls durch die beim Lösen schwerlöslicher Stoffe erforderlichen Manipulationen, namentlich durch Absorption von Kohlensäure. Dieser Übelstand wird durch völligen Ausschluss der atmosphärischen Kohlensäure und zugleich durch raschere Lösung der Substanz auf folgende Weise fast gänzlich beseitigt: Thiophenfreies, über Kalk destilliertes Toluol — noch besser nach den inzwischen von W. Praetorius angestellten Versuchen ein aus Benzoësäure hergestelltes Benzol — wird im Leitfähigkeitsgefäss auf das Wasser aufgeschichtet und mit den Elekroden

durchgerührt. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers wird dadurch zwar um $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ — bei Anwendung des obigen Benzols noch weniger — erhöht, was in Abzug zu bringen ist; doch schützt die Toluolschicht das Wasser vor dem Einflusse der Luft so vollkommen, dass seine Leitfähigkeit mehrere Tage fast konstant bleibt, während sie sich ohnedem schon nach wenigen Stunden im Leitfähigkeitsgefässe verdreifacht hatte.

Das Toluol, bezw. Benzol dient ferner zur Beschleunigung des Lösung des schwer löslichen Körpers, vorausgesetzt, dass derselbe in Toluol leichter löslich ist. Der Körper wird in abgewogener Menge ins Leitfähigkeitsgefäss gebracht und mit einer bei etwas über 25^0 gesättigten Lösung derselben Substanz in reinstem Toluol überschichtet. Darauf lässt man das Leitfähigkeitswasser aus einer direkt aus der Vorratsflasche gefüllten Pipette unter die Toluolschicht einfliessen, taucht die mit Leitfähigkeitswasser abgespülten Elektroden ein und erwärmt unter vorsichtigem Rühren solange, bis die ungelöste Substanz verschwunden ist, worauf (etwa nach einer Stunde) die Messung bei 25^0 unter der schützenden Toluolschicht vorgenommen wird.

Von den so erhaltenen μ-Werten wurde die Leitfähigkeit des in der beschriebenen Weise mit Toluol behandelten Wassers für die betreffende Verdünnung abgezogen. Nach Walker kann nämlich angenommen werden, dass die minimale Leitfähigkeit des Wassers ausschliesslich durch Kohlensäure veranlasst wird.

Um die oben beschriebene Methode auf ihre Anwendbarkeit namentlich auch bei grösseren Verdünnungen zu prüfen, wurde Borsäure, deren Affinitätskonstante bereits von Walker bestimmt worden ist, bei $v = 512$ und $v = 1024$ in der angegebenen Weise geleitet. Beide Verdünnungan wurden besonders hergestellt.

Leitfähigkeit der Borsäure. $t = 25^0$

v	μ	100 m	$100\,k = K$
512	0,38	0,11	$24 \cdot 10^{-8}$
1024	0,52	0,15	$22 \cdot 10^{-8}$
	$\mu\infty = 360$		Mittel $K = 23 \cdot 10^{-8}$

Die so gefundene Affinitätskonstante stimmt, besonders in Anbetracht der grossen Verdünnung, befriedigend mit der von Walker zu $17 \cdot 10^{-8}$ bestimmten überein.

Nach dieser nunmehr erprobten Methode sind folgende Stoffe als Pseudosäuren erwiesen worden, von denen einige bereits sicher, andere dagegen nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als solche erkannt worden waren:

I. Aethylnitrolsäure $CH_3 . C(NO_2) : NOH$.

II. Oximidoketone mit der Gruppe CO—CNOH; nämlich:

1. Isonitrosoaceton und Äthylisonitrosoaceton,
2. Isonitrosothiohydantoin,
3. Para-Chinonoxim und Orthotoluchinonoxim,
4. Isatoxim und Äthylisatoxim,
5. Isonitrosodiketokydrinden,
6. Isonitrosophenylmethylpyrazolon,
7. Isonitrosomethylpyrazolon.

III. Sogen. Oxyazobenzol $O : C_6H_4 : N . NH . C_6H_5$. Parachinon-Phenylhydrazon.

Die Konstitution der aus diesen Pseudosäuren hervorgehenden Salze ist mit Ausnahme der Oxyazobenzolsalze: $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OMe$ noch nicht sicher bestimmt. Die unten angegebenen Formeln sind also nur als die wahrscheinlichsten anzusehen.

Aethylnitrolsäure $CH_3 . C\begin{cases} NOH \\ NO_2 \end{cases}$

Diese im festen Zustande und in wässeriger Lösung farblose Wasserstoffverbindung ist bekanntlich schon deshalb von Hantzsch von jeher als Pseudosäure angesprochen worden, weil sie intensiv rote Ionen und ebensolche feste Salze liefert — da eine farblose Säuse bei blossem Ersatz von Wasserstoff durch ein Alkalimetall ohne konstitutive Änderung nie farbige Salze bildet. Diese Ansicht ist auch bereits dadurch bewiesen worden, dass die Affinitätskonstante der Äthylnitrolsäure sehr klein ist, und dass trotzdem ihre Salze neutral reagieren und kaum merklich hydrolysiert sind. Hier braucht also nur noch exakt gezeigt zu werden, dass für Äthylnitrolsäure die obigen Gleichungen, welche zwischen der Affinitätskonstante der Wasserstoffverbindung und der Hydrolyse der Alkaliverbindungen für echte Säuren nachweislich bestehen, keine Giltigkeit haben.

Die Affinitätskonstante der Äthylnitrolsäure wurde von Hantzsch und Graul[1]) aus der Leitfähigkeit μ_{32} bei $0^0 = 0{,}14$ zu $K = 140 \times 10^{-8}$ gefunden; dieser Wert musste aber sicher noch zu hoch sein, da die Bestimmungen nicht mit sorgfältigst gereinigtem Wasser ausgeführt wurden; in der That ergab eine Wiederholung der Bestimmung mit diesem Wasser durch Hrn. W. Praetorius eine etwas kleinere Leitfähigkeit $\mu_{32} = 0{,}133$ als Mittelwert aus verschiedenen Versuchen, woraus sich berechnet: $K = 110 \times 10^{-8}$.

Einer Säure von der Affinitätskonstante 140×10^{-8}, bezw. 11×10^{-8} müsste ein Natriumsalz von der Hydrolyse von 0,52, bezw. 0,57 % bei V_{32} entsprechen. Während nun ein Salz von diesem Grade der hydrolytischen Spaltung, wie ihn etwa das 2 : 4 Dichlorphenolnatrium repräsentiert, stark alkalische Reaktion zeigt, reagiert das äthylnitrolsaure Natron kaum merklich alkalisch und ist sicher weniger hydrolytisch gespalten als Na-Acetat mit einer Hydrolyse von 0,015 %.

Während also die reelle (Pseudo-) Aethylnitrolsäure ein $K = 140 \cdot 10^{-8}$ besitzt, müsste die bei der Salzbildung entstehende echte Äthylnitrolsäure mindestens so stark wie Essigsäure mit $K = 180000 \cdot 10^{-8}$ sein. Die beobachtete Affinitätskonstante ist also, trotzdem sie sicher eher zu hoch gefunden wurde, doch immer noch rund tausendmal kleiner als die aus der Hydrolyse der Salze ableitbare Konstante.

Aethylnitrolsäure ist also wirkliches Nitroaldoxim:

$CH_3 . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown NOH\end{matrix}$; die Salze besitzen eine andere, noch nicht sicher ermittelte Konstitution.

Fette α-Oximidoketone.

Isonitrosoaceton und **Äthylisonitrosoaceton**

$CH_3 . CO . CH : NOH$ $CH_3 . CO . C(C_2H_5) : NOH$

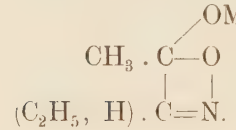
Diese beiden bereits von Hantzsch und R. C. Farmer[2]) untersuchten Oxime lösen sich in Wasser zu einer völlig neu-

[1]) Berl. Ber. 31, 2854.

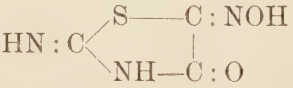
[2]) Berl. Ber. 32, 3101.

tralen Flüssigkeit. Da nun eine wässrige Phenollösung unter gleichen Verhältnissen eine deutlich saure Lösung gibt, so kann ohne weiteres geschlossen werden, dass die Affinitätskonstanten beider Oxime kleiner sind, als die Konstante des Phenols: also kleiner als $1{,}3—10^{-8}$. Farmer hat nun die Hydrolyse für das gelbe Natriumsalz aus Isonitrosoacetonnatrium zu 1,19% und für das analoge Salz aus Äthylisonitrosoaceton zu 3,50% für V_{32} und 25° bestimmt. Aus diesen zwar erheblichen Hydrolysen berechnen sich jedoch Konstanten, die erheblich grösser sind als die des Phenols ($K = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$), nämlich für Isonitrosoaceton $K = 27 \cdot 10^{-8}$ und für Äthylisonitrosoaceton $K = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$.

Der bereits angedeutete Widerspruch zwischen der Pseudosäure und der aus ihr bei der Salzbildung resultierenden echten Säure kann also in diesem Falle noch klar zahlengemäss zum Ausdruck gebracht werden. Die beiden Oximidoketone sind also als solche auch in wässriger Lösung echte Oxime, ihre Alkalisalze leiten sich von einer stärkeren, farbigen Säure ab; sie entsprechen wahrscheinlich der Konstitution:



Isonitrosothiohydantoin.



Das von Maly[1]) zuerst dargestellte Isonitrosothiohydantoin kann einfacher und in besserer Ausbeute als durch Einleiten von salpetriger Säure in Thiohydantoinlösung auf folgende Weise gewonnen werden: Thiohydantoin wird in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach einigen Stunden haben sich ca. 60 pCt. des Thiohydantoins als blassgelbes Isonitrosoderivat abgeschieden.

Für Leitfähigkeitsbestimmungen wurde das Präparat wiederholt mit Wasser ausgekocht und schliesslich aus Wasser um-

[1]) Berl. Ber. 12, 694.

krystallisiert. Das so erhaltene Isonitrosothiohydantoin reagierte auf Lackmus schwach sauer. Auf Leitfähigkeit konnten wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nur Lösungen von v = 512 an untersucht werden.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	μ	100 m	100 k = K
512	1,80	0,50	$510 . 10^{-8}$
1024	2,75	0,75	$600 . 10^{-8}$
	$\mu \infty = 358$	Mittel K =	$550 . 10^{-8}$

Die wässrige Lösung des Isonitrosothiohydantoins ist dem sehr geringen Dissociationsgrade entsprechend nur ganz schwach rotgelb gefärbt.

Aus dieser Affinitätskonstante berechnet sich die Hydrolyse des Natriumsalzes bei 25° und v_{32} zu 0,26%; das Natriumsalz sollte also zu den Salzen gehören, deren Hydrolyse leicht zu erkennen wäre.

Das Verhalten des Natriumsalzes ist aber ganz anders: es gibt sich als ein Neutralsalz zu erkennen.

Die für Leitungsfähigkeitszwecke aus berechneten Mengen der Säure mit titrierter Natronlauge hergestellte blutrote Salzlösung von der Verdünnung V_{32} zeigt auf empfindliches Lackmus gebracht, nach dem Abspritzen der roten Lösung nicht die geringste alkalische Reaktion.

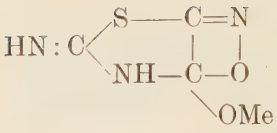
Diese neutrale Reaktion stimmt vollkommen überein mit den durch Leitfähigkeit gefundenen Zahlen, die ebenfalls für ein nicht nachweisbar hydrolytisch gespaltenes Salz sprechen.

Leitfähigkeit des Isonitrosothiohydantoinnatriums bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	△
μ	77,7	82,5	85,1	85,8	86,3	86,6	8,9
μ_2	77,7	—	—	—	—	86,8	9,1
						Mittel △ =	9,0

Dementsprechend wirkt auch das Salz auf die Katalyse des Methylacetats kaum merklich ein; es gleicht hierin dem Natriumacetat.

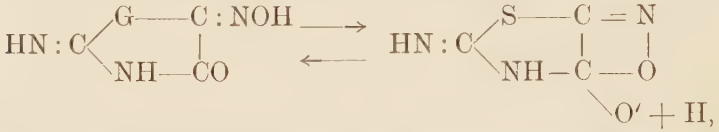
Isonitrosothiohydantoin ist also ebenfalls sicher eine Pseudosäure; die von ihr ableitbaren Alkalisalze dürften der Formel



entsprechen.

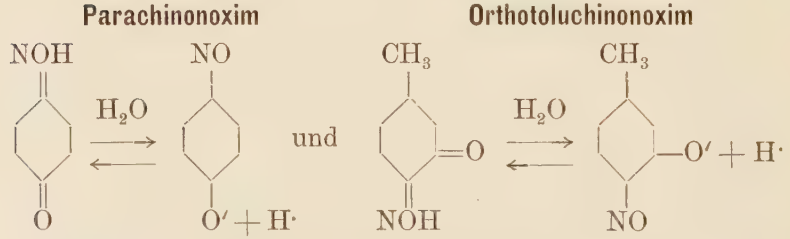
Die Umlagerung bei der Salzbildung ist hier, wie bei der Violursäure durch den intensiven Farbenumschlag in Rot direkt wahrzunehmen.

Das Isonitrosothiohydantoin selbst wird in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen undissociierter Pseudosäure und dissociierter echter Säure sein:



dessen Umfang durch den jeweiligen Dissociationsgrad bestimmt ist.

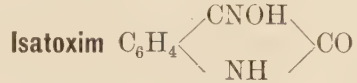
Chinon-Oxime.



Auch für das Parachinonoxim und das Orthotoluchinonoxim mit nahezu gleichen Affinitätskonstanten K = 0,000033 und K = 0,000035, kann auf Grund der Arrheniusschen Gleichung der Unterschied zwischen dem in freiem Zustande vorliegenden echten Oxim und dem bei der Ionisation und Salzbildung daraus hervorgehenden stärker sauren Isomeren nachgewiesen werden, das willkürlich als Nitrosophenol angenommen wird. Die Natriumsalze aus den beiden Oximen sind, wie ebenfalls von A. Hantzsch und R. C. Farmer in der oben citierten Arbeit festgestellt wurde, nicht merklich, jedenfalls aber nicht stärker hydrolytisch gespalten als Na-Acetat; die zugehörige echte Säure würde also mindestens von der Stärke der Essig-

säure sein, (K = 0,0018); während die reellen Wasserstoffverbindungen etwa fünfzigmal schwächer sind. Umgekehrt würde einer Säure mit einer Konstante K = 0,000033 ein Salz mit einer Hydrolyse von 0,11% bei v = 32 und t = 25° entsprechen, die sehr deutlich nachzuweisen sein müsste.

Für die wässrige Lösung dieser Verbindungen dürften dieselben Gleichgewichte bestehen, wie sie beim Isonitrosothiohydantoin angeführt worden sind.

Isatoxim 

Isatoxim vom Smp. 202° wurde für Leitfähigkeitszwecke zunächst wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann noch ungefähr zehnmal aus Wasser umkrystallisiert. Die wässrige Lösung reagierte vollkommen neutral. Die nach der vorstehend beschriebenen Methode unter Toluol hergestellte wässrige Lösung ergab:

Leitfähigkeit bei 25°:

v	μ	100 m	100 k = K
480	0,11	0,031	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
960	0,15	0,042	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$

$\mu_\infty = 351$.

Aus dieser Konstante, die der des Phenols $K = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ sehr nahe steht, berechnet sich eine Hydrolyse von 5,3% bei 25° und v_{32}, die der des Phenolnatriums fast gleichkommt.

Sogen. Isatoximnatrium, durch Schütteln der berechneten Menge Oxim mit titrierter Natronlauge erhalten, reagiert aber nur schwach alkalisch und ist zufolge der quantitativen Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifungsgeschwindigkeit nur mässig hydrolytisch gespalten. In nachstehender Tabelle bedeutet die Zeit in Minuten. Die Konzentration des Esters ($C_1 - x$) und die des Salzes ($C_2 - x$) sind in Einheiten von 10^{-5} gr.-mol pro Liter ausgedrückt; const. bezeichnet eine willkürliche Konstante, aus der die Shieldssche Konstante K berechnet wird. Aus der Anfangskonzentration der freien Hydroxylionen A wird der Grad der Hydrolyse bestimmt. Der Versuch musste nach ca. 7 Stunden unterbrochen werden, da dann Isatoxim auszufallen begann.

Isatinoximnatrium: $t = 25^0$; $v = 32$:

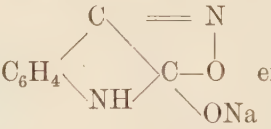
t	$C_2 - x$	$C_1 - x$	const.
0	3215	12582	—
253	2468	11835	—
378	2283	11650	0,0153
388	2568	11635	0,0163
416	2232	11598	0,0171
		Mittel	0,0161

$K = 3{,}8 \cdot 10^{-7}$

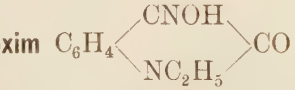
$A = 1{,}09 \cdot 10^{-4}$

Grad der Hydrolyse = 0,37%.

Das Isatoximnatrium ist also nur mässig hydrolytisch gespalten. Die ein solches hydrolytisch gespaltenes Natronsalz erzeugende Säure würde die Konstante $K = 280 \cdot 10^{-8}$ besitzen, also 140mal stärker sein als die reelle Wasserstoffverbindung. Das Isatoxim ist also sicher eine Pseudosäure, deren Salz der

Strukturformel  entsprechen dürfte.

Dass bei dieser Umlagerung und Salzbildung das Imidwasserstoffatom sich nicht beteiligt, geht daraus hervor, dass das Aethylisatoxim ganz dasselbe Verhalten zeigt.

Aethylisatoxim 

wurde analog wie Isatoxim aus Aethylisatin erhalten, welch' letzteres mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde. Aethylisatoxim reagiert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser absolut neutral gegen Lackmus. Bezüglich seiner Dissociationskonstante gilt also dasselbe wie beim Isatoxim, sie ist höchstens von der Grössenordnung des Phenols.

Das Natriumsalz ergab bei der Verseifung mit Methylacetat fast denselben Grad der Hydrolyse wie das Isatoximnatrium.

Aethylisatoximnatrium: v = 32, t = 25°:

t	$C_2 - x$	$C_1 - x$	const.
0	3125	12582	—
294	2423	11889	—
325	2320	11877	[0,0134]
393	2155	11612	0,0165
440	2060	11517	0,0190
459	1993	11440	0,0184
		Mittel	0,0180

$$K = 4{,}297 \,.\, 10^{-7}$$
$$A = 1{,}159 \,.\, 10^{-4}$$

Grad der Hydrolyse = 0,37 %.

Das Aethylisatoxim ist also auf Grund der abnormen Beziehungen zwischen seiner Affinitätskonstanten und der hydrolytischen Spaltung seines Natronsalzes ebenfalls sicher eine Pseudosäure, wie das Isatoxim selbst; den Alkalisalzen wird eine analoge Strukturformel zukommen.

Isonitrosodiketohydrinden $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C:NOH$

ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser aber so wenig löslich, dass bei 25° erst eine Lösung von v = 256 für Leitfähigkeit erhalten werden konnte.

Sie reagiert deutlich sauer und besitzt eine gelbliche Farbe.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	μ	100 m	100 k = K
256	7,67	2,17	0,000188
512	10,56	2,98	0,000178
1024	14,44	4,08	0,000170
	$\mu_\infty = 354$	Mittel	K = 0,00018

Das Natriumsalz reagiert völlig neutral; auch die Leitfähigkeit der aus berechneten Mengen Natronlauge und Isonitrosodiketohydrinden erhaltenen roten Lösung strebt bei steigender Verdünnung deutlich dem Grenzwerte zu.

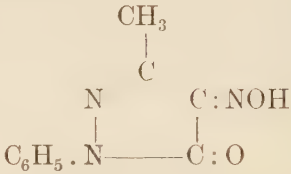
Leitfähigkeit des Natronsalzes: 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	△
μ	67,8	72,5	73,5	75,7	79,3	80,4	12,6

Auch hier sind die Beziehungen zwischen Affinitätskonstante und Hydrolyse sicher abnorm. Denn während der neutralen Reaktion zufolge die Hydrolyse jedenfalls nicht grösser ist als die des Natriumacetats 0,015 %, würde sich aus der zehnmal kleineren Konstanten des Isonitrosodiketohydrindens eine Hydrolyse von 0,05 % für das Natriumsalz berechnen, die sich schon durch die alkalische Reaktion der wässrigen Lösung deutlich zu erkennen geben sollte. Die Alkalisalze werden also demselben umgewandelten Typus zugehören, wie die der übrigen Oximidoketone, bezw. der Violursäure, welchem auch die Ionen des in wässriger Lösung vorhandenen, quantitativ sehr zurücktretenden dissociirten Anteils entsprechen werden.

Oximido-Pyrazolone.

Isonitrosophenylmethylpyrazolon.



Das nach Knorr dargesteilte Oxim wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser für Leitfähigkeitsversuche gereinigt. Die wässrige Lösung reagiert deutlich sauer, trotzdem wegen der Schwerlöslichkeit keine Lösung von höherer Konzentration als v = 256 hergestellt werden konnte. Die molekulare Leitfähigkeit des Wassers wurde abgezogen.

Leitfähigkeit: t = 25°:

v	μ	100 m	100 k = K
256	8,51	2,4	0,000235
512	11,9	3,4	0,000232
1024	17,3	4,9	0,000249
	$\mu \infty$ = 351	Mittel K = 0,00024	

Isonitrosophenylmethylpyrazolon ist also zwar eine deutliche Säure, aber doch etwa achtmal so schwach wie Essigsäure.

Das Natriumsalz reagiert neutral; das Pyrazolon lässt sich unter Anwendung von Lackmus als Indikator auf den neutralen Punkt titrieren:

0,3320 g Sre verbrauchten 30,9 cm³ 1/20 norm. NaOH; Ber.: 30,8 cm³
0,3103 g Sre „ 29,0 „ 1/20 „ „ „ : 28,6 „

Als Neutralsalz erweist es sich auch durch die

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	△
μ	61,4	62,5	66,1	68,6	70,4	71,8	10,4
μ_2	60,8	—	—	—	—	71,4	10,6

wonach der Wert $\triangle_{1024\ 32} = 10{,}5$ sogar noch geringer ist, als der des Natriumacetats, $\triangle_{1024-32} = 11{,}3$.

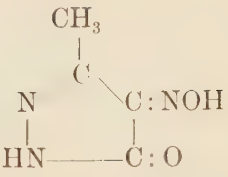
Andere Reaktionen zeigen noch schärfer, dass das Salz thatsächlich noch weniger hydrolysiert ist, als Natriumacetat: Eine Lösung unseres Salzes von v_{32} zeigt selbst nach wochenlangem Stehen mit 1 Mol. Methylacetat nicht die geringste Veränderung bezw. Trübung, die selbst bei sehr kleiner Hydrolyse wegen der Schwerlöslichkeit des Pyrazolons (ähnlich wie bei ähnlichen, merklich hydrolysierten Salzen) hätte eintreten müssen. Das Natriumsalz des Pyrazolons wirkt also noch schwächer verseifend, als das der Essigsäure. Ferner: Während 10 ccm einer Natriumacetatlösung von v_{32} nach Zusatz von 0,9 ccm einer $^1/_{100}$ norm. Schwefelsäure blaues Lackmuspapier deutlich röteten, bedurfte eine gleich konzentrierte Lösung von 10 ccm des Pyrazolon-Natriums nur 0,4 ccm Schwefelsäure, um denselben roten Farbenton des Lackmus hervorzurufen: die Zahl der hydrolytisch erzeugten Hydroxylionen ist also bei letzterem Salze noch geringer, als bei ersterem.

Das Natriumsalz des Oximidopyrazolons ist also sicher noch weniger hydrolysiert, als Natriumacetat, trotzdem sich aus dem Verhältnis der Affinitätskonstanten (wonach das Pyrazolon etwa 8 mal schwächer als Essigsäure ist) das umgekehrte ergeben müsste. Die genaue Berechnung gemäss den obigen Gleichungen lässt den (scheinbaren) Widerspruch zahlenmässig erkennen.

	Hydrolyse in pCt.		
	K	ber. aus K	gefunden
Essigsäure	0,0018	0,015	0,015
Isonitrosophenyl-methylpyrazolon	0,00024	0,040	< 0,015

Dieser Widerspruch bedeutet natürlich, dass auch dieses ringförmige Oximidoketon eine Pseudosäure ist.

Isonitrosomethylpyrazolon,



dessen Reindarstellung, die auf S. 53 mitgeteilt werden soll, eine Modifikation des v. Rothenburgschen Verfahrens[1]) erheischte, verhält sich ganz analog wie das vorher besprochene Phenylderivat.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	μ	100 m	100 k = K
128	6,12	1,7	0,00023
256	5,31	2,4	0,00022
512	11,3	3,2	0,00021
1024	16,0	4,5	0,00021
	$\mu_\infty = 357$		Mittel 0,00022

Trotzdem hiernach die Säure schwächer als Essigsäure ist, leitet sich das Natriumsalz von einer stärkeren Säure ab.

Das Natriumsalz reagiert neutral; das Pyrazolon lässt sich mit Natron auf den neutralen Punkt titrieren (0,2406 g brauchten 37,9 (statt 37,8) ccm $^1/_{20}$ norm. NaOH); diese Lösung ergab:

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	70,5	71,1	75,6	78,5	80,3	81,1
μ_2	70,8	—	—	—	—	81,1

wonach $\Delta_{1024\ 32} = 10{,}4$ und damit die Hydrolyse geringer ist, als beim Natriumacetat.

Auf Methylacetat wirkt es gar nicht mehr verseifend. Um 10 ccm der Salzlösung von v_{32} bleibend saure Reaktion gegen Lackmus zu geben, bedurfte es nur 0,28 ccm $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure; eine entsprechende Lösung von Natriumacetat bedurfte 0,9 ccm, enthält also mehr Hydroxylionen. Das Salz ist also schwächer hydrolysiert als Natriumacetat, dessen Hydrolyse 0,015% bei v_{32} und 25° beträgt. Aus der Affinitätskonstante des Isonitrosomethylpyrazolons (K = 0,00022) berechnet sich da-

[1]) Ann. Chem. 283. 185.

gegen nach obiger Gleichung die erheblich stärkere Hydrolyse von 0,04 %.

Oximidomethylpyrazolon ist also auch eine Pseudosäure.

Parachinonphenylhydrazon $C_6H_5 . NH . N = C_6H_4 = O$.

(sogen. Oxyazobenzol.)

Das für Leitfähigkeitszwecke zu verwendende Oxyazobenzol wurde mit besonderer Sorgfalt in folgender Weise gereinigt: Das reinste Handelspräparat wurde in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz als feines Krystallmehl ausgefällt, abgesaugt und darauf ungefähr zehnmal mit viel Wasser ausgekocht. Der ungelöste Rückstand wurde in Platinschalen aus heissem Wasser umkrystallisiert und das so erhaltene sogen. Oxyazobenzol im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet.

Da das sogen. Oxyazobenzol sich in Wasser von 25° nur zur Verdünnung v_{2000} löst, so wurde die Leitfähigkeitsbestimmung bei 50° unter Toluol ausgeführt, wodurch man eine Lösung von der Verdünnung v_{1100} herstellen kann. Zwei unabhängig von einander ausgeführte Bestimmungen ergaben fast den gleichen, sehr geringen Wert:

Leitfähigkeit bei 50°:

v	μ_1	μ_2	μ_m	100 m	$100\,k = K$
1100	0,20	0,25	0,22	0,061	$3{,}8 . 10^{-8}$

Oxyazobenzolnatrium $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . ONa$

R. C. Farmer hat die Hydrolyse dieses Salzes die nach der Methylacetatmethode wegen des rasch ausfallenden Oxyazobenzols nicht genau zu bestimmen ist nach seiner neuen Verteilungsmethode sehr genau und richtig ermittelt, da aus seinen bei verschiedener Verdünnung gefundenen Zahlen nach der Gleichung

$$\frac{x^2}{1 - x \cdot v} = \frac{\alpha^2}{k} = C$$

der Wert von C wirklich fast konstant bleibt.

Oxyazobenzolnatrium $t = 25^0$.

v	Hydrolyse in pCt.	C.
32	0,91	$25 . 10^{-7}$
50	1,15	$23 . 10^{-7}$
64	1,24	$25 . 10^{-7}$
80	1,31	$22 . 10^{-7}$
100	1,62	$26 . 10^{-7}$

Aus der sehr kleinen Affinitätskonstante des sogen. Oxyazobenzols $K = 3{,}8 . 10^{-8}$ berechnet sich die Hydrolyse des Oxyazobenzolnatriums zu 4 . 61 pCt. bei v_{32}; sie müsste also von der Grössenordnung des Natriumphenolats sein. Die thatsächlich von Farmer beobachtete Hydrolyse beträgt aber nur 0,91 % bei v_{32}, sie ist also ausserordentlich viel geringer als die berechnete. Umgekehrt berechnet sich aus der beobachteten Hydrolyse die Affinitätkonstante $K = 48 . 10^{-8}$, die also einer viel stärkeren Säure angehört.

Diese Differenzen übersteigen die durch Versuchsfehler möglichen Abweichungen bei weitem. Das sogen. Oxyazobenzol ist also, wie dies schon früher wahrscheinlich gemacht wurde, eine Pseudosäure, also als Chinonhydrazon aufzufassen.

Zum Schlusse sei zwecks besserer Übersicht das in vorliegender Arbeit gegebene Zahlenmaterial zusammengestellt:

In Tabelle 1 sind Affinitätskonstanten schwacher konstitutiv unveränderlicher Säuren und die aus den Konstanten nach Walker berechneten Hydrolysen aufgeführt. Der Wert der beoachteten Hydrolyse stimmt nach Walker mit dem aus der beobachteten Dissociationskonstante berechneten Werte sehr befriedigend überein.

Tabelle I. Echte Säuren.

	Affinitätskonstante 100 k = K.	Hydrolyse bei v_{32} und 25^0
$CH_3COO - H$	$180000 . 10^{-8}$	0,015 pct.
$HCO_3 - H$	$3040 . 10^{-8}$	0,11 „
$HS - H$	$570 . 10^{-8}$	0,26 „
$BO_2 - H$	$17 . 10^{-8}$	1,50 „
$CN - H$	$13 . 10^{-8}$	1,70 „
$C_6H_5O - H$	$1{,}3 . 10^{-8}$	5,40 „

Die Tabellen II und III zeigen die Ungültigkeit dieser Beziehungen für Pseudosäuren. Tabelle II zeigt die Nichtübereinstimmung der aus den Affinitätskonstanten der (Pseudo-) Säuren berechneten Hydrolysen ihrer Natriumsalze mit der direkt bestimmten Hydrolyse; Tabelle III zeigt umgekehrt, dass die aus der Hydrolyse der Salze berechneten Affinitätskonstanten der (Pseudo-) Säuren nicht mit den reellen Affinitätskonstanten zusammenfallen, sondern dass erstere viel grösser sind als letztere. Die Hydrolyse bezieht sich natürlich auf v_{32}.

Pseudosäuren.

Tabelle II.

		Hydrolyse in pCt.	
	Beobacht. K.	Berechn. aus K.	Beob.
Isonitrosomethylpyrazolon:	$24000 . 10^{-8}$	0,04	kleiner als 0,015
Chinonoxime:	$3400 . 10^{-8}$	0,11	
Isonitrosothiohydantoin:	$550 . 10^{-8}$	0,16	
Aethylnitrolsäure:	$140 . 10^{-8}$	0,52	
Oxyazobenzol:	$3,8 . 10^{-8}$	4,61	0,91
Isatoxim:	$1,9 . 10^{-8}$	5,92	0,37
Isonitrosoaceton:	kleiner als $1,3 . 10^{-8}$	grösser als 5,40	1,19

Tabelle III.

	Beob. Hydrolyse in pCt.	Affinitätskonstante berechnet	Affinitätskonstante beobachtet
Isonitrosomethylpyrazolon:	kleiner als 0,015	grösser als $180000 . 10^{-8}$	$24000 . 10^{-8}$
Chinonoxime:			$3300 . 10^{-8}$
Isonitrosothiohydantoin:			$550 . 10^{-8}$
Aethylnitrolsäure:			$110 . 10^{-8}$
Oxyazobenzol:	0,91	$48 . 10^{-8}$	$3,8 . 10^{-8}$
Isatoxim:	0,36	$280 . 10^{-8}$	$1,9 . 10^{-8}$
Isonitrosoaceton:	1,19	$27 . 10^{-8}$	kleiner als $1,3 . 10^{-8}$

II.

Über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von α-Oximidoketonen und ihren Derivaten.

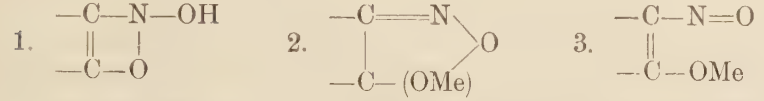
Allgemeiner Teil.

Durch die Untersuchungen, die A. Hantzsch mit Guinchard, Farmer u. a. über Oxazolone[1]), Violursäure[1]), Chinonoxime[2]) und offene α-Oximidoketone[2]), also allgemein über Körper mit der Gruppe CO—CNOH angestellt hat, vor allem aber in exakter Weise durch die vorangehende Arbeit ist erwiesen, dass diese Stoffe Pseudosäuren sind, die sich erst bei der Ionisation und Salzbildung zu den echten, konstitutiv unveränderlichen Säuren isomerisieren.

Alle diese α-Oximidoketone, deren wichtigster Repräsentant in der Violursäure vorliegt, nehmen unter den Pseudosäuren eine besonders interessante Stellung ein: Ihre Ionen und Salze sind stets intensiv farbig; ihre festen, beziehentlich undissociierten Wasserstoffverbindungen hingegen sind entweder farblos, wie die Vertreter der Violursäuregruppe, oder sie besitzen wenigstens fast immer eine andere und viel weniger intensive Farbe, als ihre festen echten Salze und ihre Ionen. Während für die farblosen oder schwach farbigen Verbindungen der Violursäuregruppe und verwandter Körper die Konstitution CO—CNOH durch die Existenz der farblosen oder schwach farbigen Alkylderivate von der unzweifelhaften Konstitution

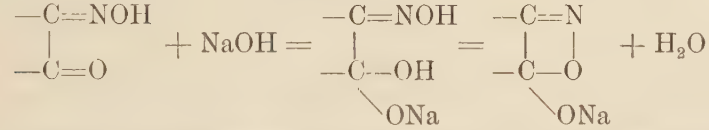
[1]) XXXII. 1732.
[2]) XXXII. 3101.

CO—CNOR nachgewiesen ist, müssen die intensiv farbigen Salze, da sie nur durch Atomverschiebung innerhalb der Gruppe $\begin{matrix}-C=NOH\\ |\\ -C=O\end{matrix}$ hervorgegangen sein können, einer der folgenden drei Formeln entsprechen:



Zwischen diesen drei Formeln kann noch keine endgültige Entscheidung getroffen werden. Jedoch kann bis auf weiteres die Formel 2. aus folgenden Gründen als wahrscheinlichste angenommen werden:

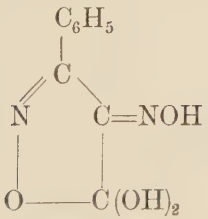
Nach dieser Formel gehen die Salze aus den Oximidoketonen durch Vermittelung eines Additionsproduktes von Alkalihydrat hervor:



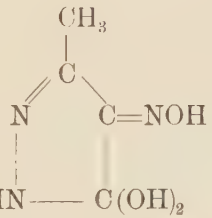
Derartige Additionsprodukte sind nun in der That vielfach beobachtet worden.

Erstens zeigen gewisse Ester von der Form CO—CNOR, die sich mangels des beweglichen Wasserstoffs nicht in die Salze von obiger Form umlagern können, eine Tendenz zur Salzbildung an der Ketongruppe durch Bildung intensiv farbiger Lösungen in Natrium- oder Kaliumäthylat, wie zum Beispiel der Isonitrosophenylmethylpyrazolonbenzylester.

Zweitens krystallisieren viele Oximidoketone mit Wasser, bilden also Hydrate von der Form $C(OH)_2 - CNOH$, die also als Zwischenprodukte zwischen dem Typus der Pseudosäure und dem ihrer Salze anzusehen sind; z. B.:



Oximidophenyloxazolon



Oximidomethylphyrazolon.

Drittens lässt sich für die obige Salzformel (2.) noch ein stereochemischer Grund anführen:

Von den beiden stereoisomeren Benziloximen:

$C_6H_5—C—CO—C_6H_5$ Anti-Oxim $C_6H_5—C—CO—C_6H_5$ Syn-Oxim
$HO.\ddot{N}$ $\ddot{N}.OH$

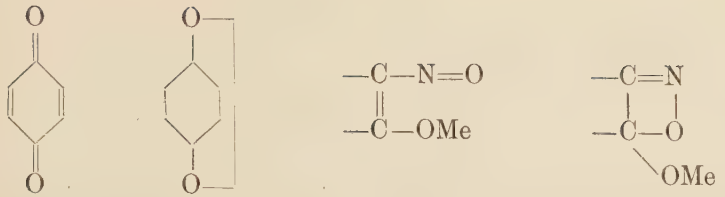
verhält sich das erstere gegen Alkalien wie ein echtes Oxim: es ist nur minimal salzbildend. Das zweite dagegen verhält sich wie alle übrigen offenen Oximidoketone; es bildet leicht Salze von gelber Farbe. Diese Salzbildung ist ferner, wie die nur indirekte Bildung eines Ammoniumsalzes beweist, ebenfalls eine indirekte; sie erfolgt unter Atomverschiebung; dies eigentümliche Verhalten ist also nur bei Syn-Stellung des Oximhydroxyls zum Karbonyl möglich und lässt sich am einfachsten folgendermassen formulieren:

führt also ebenfalls zur obigen Formel 2. für die Salze.

Wären die Salze der Formel 1. entsprechend zusammengesetzt, so sollten sich aus dem Antioxim ebenso leicht, ja noch leichter analoge Salze ableiten lassen:

Denn gerade nur in diesem Falle ist das Oximhydroxyl der Schliessung des Ringes nicht hinderlich, während die Konfiguration des salzbildenden Synoxims der Entstehung derartig konstituirter Salze eher ungünstig sein sollte, da alsdann das Hydroxyl sich der Ringschliessung in den Weg stellen würde.

Die Formel 3. wonach die Salze wirkliche Nitrosophenol- oder Nitrosoalkohol-Salze wären, steht zur Formel 2. in ähnlichem Verhältnisse, wie die Ketonformel der Chinone zur Superoxydformel:



sie repräsentiert also geradezu eine tautomere Formel und kann daher ebenso gut benutzt werden.

Danach könnten z. B. die Salze aus Parachinonoximen sehr wohl wirkliche Nitrosophenolsalze, dagegen die Salze aus Orthochinonoximen und aus offenen Oximidoketonen Salze der obigen Ringform sein — es könnten sogar Gleichgewichte oder feste Lösungen in Betracht kommen — eine Anschauung, welche die bisweilen sehr verschiedene Farbe der Salze aus ein und demselben Oximidoketon sehr wohl erklären könnte. Hierauf wird unten bei Besprechung der festen Salze ausführlich Bezug genommen.

In Fortführung der Arbeit Isherwoods[1]) über die Violursäuregruppe habe ich möglichst verschiedene andere, auch farbige Oximidoketone und ihre Derivate, namentlich möglichst viele Salze mit farblosen Metallionen auf ihre farbige Beschaffenheit untersucht und unter Benutzung der Resultate Isherwoods folgendes feststellen können:

I. Beziehungen zwischen der Farbe von Wasserstoff- und Alkylverbindung.

Während die meisten Oximidoketone an sich farblos sind, wie Isonitrosoaceton, α-Benziloxim, Methyloximidooxazolon, sind andere gelblich bis rötlich, z. B. Isonitrosodiketohydrinden, Isonitrosomethyl- und Isonitrosophenylmethylpyrazolon. Ihre Alkylderivate sind stets von gleicher Farbe wie die Wasserstoffverbindungen. Also ist Isonitrosoacetonäthylester, α-Benziloximbenzylester und Methyloximidooxazolonmethylester farblos; die Benzylester des Isonitrosodiketohydrindens und des Isonitrosomethylpyrazolons sind gelb, die Ester des Isonitrosophenylmethylpyrazolons rotgelb. Wasserstoffverbindung

[1]) Dissertation. Würzburg 1901.

und Alkylverbindung besitzen auch gleiche Absorptionsspektren in indifferenten Lösungsmitteln.

In manchen Fällen scheint allerdings die Regel von der Gleichfarbigkeit der Wasserstoffverbindung und der Alkylverbindung nicht giltig zu sein; alsdann ist die Alkylverbindung farblos, die auf gewöhnlichem Wege aus der wässerigen Lösung erhaltene Wasserstoffverbindung bisweilen farbig; z. B. Violursäure, Paranitrophenol, sowie 2,3- und 2,6-Dinitrophenol und Pikrinsäure. Aber alsdann hat sich bisher stets auch folgende merkwürdige Thatsache gezeigt: Diese aus wässeriger Lösung gelblich krystallisierenden Wasserstoffverbindungen krystallisieren aus Lösungen starker Mineralsäuren farblos.

Die Erklärung Marckwalds[1]), dass die gelbe Farbe z. B. der Pikrinsäure von Spuren der partiell dissociierten Verbindung herrührt, ist mit Rücksicht auf die Untersuchungen über Pseudosäuren wahrscheinlich dahin zu modifizieren, dass derartige gelbe Wasserstoffverbindungen auch im festen Zustande noch Spuren des isomerisierten Anteils enthalten, den sie in wässeriger Lösung bilden, dass sie also als feste Lösungen von wenig echter isomerisierter farbiger Säure in viel farbloser Pseudosäure aufzufassen sind.

Bei den Alkylverbindungen ist diese Isomerisation ausgeschlossen und deshalb fehlt auch die Farbe.

Wenn also farbige Lösungen, z. B. von Violursäure durch grossen Überschuss von H-Ionen (also durch HCl), nicht nur undissociiert, sondern auch gleichzeitig zur farblosen Pseudosäure zurückisomerisiert werden, dann ist es beim Ausscheiden im festen Zustande nicht mehr möglich, dass der konstitutiv veränderte Anteil in die auskrystallisierende Verbindung aufgenommen wird, da derselbe eben überhaupt nicht mehr in der Lösung vorhanden ist.

Dass diese farblosen Verbindungen aus rein wässeriger Lösung wieder farbig auskrystallisieren, ist ebenso ohne weitere Ausführung leicht erklärlich.

Der Gehalt an echter Säure in der festen Lösung der Pseudosäure wird natürlich um so grösser sein, je grösser die

[1]) Berl. Ber. 33, 1128.

Tendenz zur Bildung der echten Säure auch in wässeriger Lösung ist. Und da diese wiederum mit der Ionisation oder anders gesprochen mit der Stärke der aus der Pseudosäure zu bildenden echten Säure zusammenhängt, so wird die Intensität der Farbe solcher festen Lösungen um so grösser sein, je grösser die Affinitätskonstante in wässeriger Lösung ist. Dies ist nun in der That schon nach oberflächlicher Schätzung der Fall. Feste Pikrinsäure ist bekanntlich sehr intensiv, Dinitrophenol weniger, Paranitrophenol nur minimal gelb.

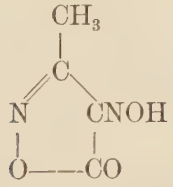
II. Beziehungen zwischen der Farbe der Wasserstoffverbindung und der Farbe der Ionen.

Die Farbe der Wasserstoffverbindung ist bei fast allen untersuchten α-Oximidoketonen von der der Ionen verschieden; nur Isatoxim und Äthylisatoxim bilden, obgleich sie nachweislich auch Pseudosäuren sind, keine wesentlich anders gefärbten Ionen. Die Farbe ist hier stets schwach grünstichiges Gelb.

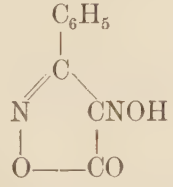
In allen anderen Fällen sind die Ionen viel intensiver farbig als die undissociierten Wasserstoffverbindungen. Hierbei gilt über die Abhängigkeit der Farbe des Anions von seiner Konstitution folgendes:

a) Offene α-Oximidoketone sind an sich farblos, wie: Isonitrosoaceton $CH_3 . CO . CH : NOH$, Äthylisonitrosoaceton $CH_3 . CO . C(C_2H_5) : NOH$, Isonitrosoacetophenon $C_6H_5 . CO . CH : NOH$ und α-Benziloxim $C_6H_5 . CO . CNOH . C_6H_5$; ihre Ionen sind intensiv gelb mit schwachem Stich ins Grüne.

b) Ringförmige Oximidoketone, gleichviel, ob dieselben an sich noch farblos oder fast farblos sind, wie:

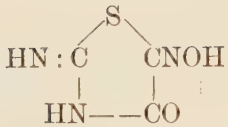


Methyloximidooxazolon (weiss)

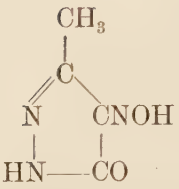


Phenyloximidooxazolon (fast weiss)

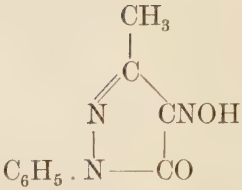
oder ob dieselben bereits gelbe bis rotgelbe Farbe besitzen, wie



Isonitrosothiohydantoin: schwachgelb.



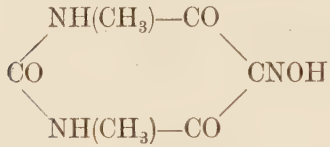
Isonitrosomethylpyrazolon: gelb.



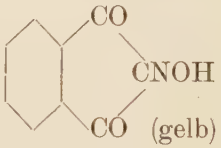
Isonitrosophenylmethylpyrazolon: gelbrot

bilden Ionen von der Farbe der Alkalidichromate.

c) Ringförmige Oximidoketone von der Form . CO — CNOH — CO, in denen also die Oximidogruppe zwischen zwei Ketongruppen symmetrisch steht und die kaum oder höchstens schwach gelb sind, wie Violursäure, Monomethylviolursäure, Dimethylviolursäure und Isonitrosodiketohydrinden.



Violursäuren



Isonitrosodiketohydrinden (gelb)

bilden tiefrotviolette Ionen.

Diese Farbe ist an das Vorhandensein des Ringes, nicht an das der Gruppe CO . CNOH . CO gebunden. Denn offene Oximidoketone, wie das durch Oximierung von Acetylaceton erhaltene Oxim CH_3 . CO . CNOH . CO . CH_3 geben gleich dem Oxim CH_3 . CO . CNOH . H nur gelbe Alkalilösungen und gelbe Alkalisalze.

d) Alle Chinonmonoxime, sowohl der Ortho- wie der Parareihe sind farblos, bezw. grünlich, oder gelb, ihre Ionen sind stets intensiv gelbgrün.

Dies gilt also z. B. für gewöhnliches Chinonmonoxim, für Orthotoluchinonmonoxim, für die Napthtochinonmonoxime, für Acetamino-Naphtochinonmonoxim und für Phenanthrenchinonmonoxim — bezw. deren Salze.

III. Die Farbe der festen Salze mit farblosen Metall-Ionen ist meist der Farbe der Ionen gleich oder wenigstens sehr ähnlich. Die durch besondere (noch nicht publizierte) Versuche in weitem Umfang bestätigte Regel erleidet nur bei den

Salzen aus α-Oximidoketonen zahlreiche Ausnahmen, auf die unten eingegangen werden wird. Entsprechend der eben angeführten Abhängigkeit der Farbe des Anions von seiner Konstitution gilt also folgendes:

a) die festen Salze aus den offenen Oximidoketonen mit gelben Anionen, ebenso die festen Salze aus Isatoximen sind meist gelb,

b) die festen Salze aus heterocyklischen ringförmigen Oximidoketonen mit gelben bis roten Anionen sind gelbrot bis rot,

c) die festen Salze aus den ringförmigen Oximidoketonen mit der Gruppe . CO — CNOH — CO . mit violettroten Ionen sind meist violettrot,

d) die festen Salze aus Chinonoximen mit grünlichen Ionen sind grün.

Die Farbe der festen Salze ist hier allerdings, wie auch bei Salzen mit eindeutiger Konstitution, nie ganz gleichartig. Untersucht man die Abhängigkeit der Farbe von der Natur des Metallatomes bei den Salzen aus Oximidoketonen, so lassen sich zwei Fälle unterscheiden.

1. Die Farbe der Salze ändert sich nur wenig und vor allem stets in demselben Sinne wie die Farbe anderer konstitutiv eindeutiger Salze mit farbigen Anionen und farblosen Kationen. Wie also namentlich die Salze des Silbers und Thallium (mit besonders hohem Atomgewicht) von Chromsäure, P-Nitrophenol, Pikrinsäure, Nitroform und Aethylnitrolsäure orangerot, die Alkalisalze dagegen heller, meist gelb sind, so sind auch die Silbersalze aus Isonitrosomethylpyrazolon, Isonitrosophenylmethylpyrazolon, Isatoxim orangerot bis dunkelrot, die entsprechenden Alkalisalze dagegen gelb bis dunkelgelbrot. Aber auch die Alkalisalze aus ein und demselben Oximidoketon zeigen meist proportional der Zunahme des Atomgewichtes des Metalls eine Vertiefung des Farbentones, wobei man sogar mit der Wasserstoffverbindung beginnen und mit dem Thalliumsalze schliessen kann.

So gilt z. B. für das Isonitrosomethylpyrazolon und seine Salze folgende Farbenskala:

H-Verbindung gelb, Li gelb, Na goldgelb, K rotgelb, Rb ziegelrot, Ag rot, Tl tiefrot.

Auch die Reihe der Derivate des Isonitrosomethylphenylpyrazolons zeigt einen ganz ähnlichen, regelmässigen Wechsel der Farbe.

Dieser untergeordnete Einfluss des Atomgewichtes des Metalles auf die Farbe — Vertiefung des Farbentons mit Zunahme des Atomgewichtes — dürfte sich wohl in ähnlicher Weise auch bei allen anderen farbigen Salzen finden; jedenfalls liegen hier keine ausgesprochenen Ausnahmen vor.

2. Im Gegensatze hierzu sind gewisse Salze aus ein und demselben Oximidoketon von entschieden anderer Farbe, als die unter III. charakterisierten normalfarbigen. Die Farbe der Salze ist besonders in der Violursäuregruppe sehr wechselnd, welche nach Isherwood ausser den „normalfarbigen" roten Salzen untergeordnet blaue und grüne, ja auch gelbe und farblose Salze aufweist; bemerkenswert und besonders hervorzuheben aber ist die Thatsache, dass eine solche bunte Musterkarte von Salzen bisher mit Sicherheit nur innerhalb der Oximidoketone vorkommt, während die entsprechenden Metallsalze aller anderen farbigen Säuren, z. B. die Chromate, Permanganate, Manganate, Nitrophenolate, Pikrate, Nitroformsalze u. a. m. derartig abweichende Farbentöne nicht aufweisen. Am auffallendsten ist diese Abnormität innerhalb der Alkalisalze; denn während z. B. die Alkalipikrate und Alkalinitroformsalze stets nahezu identische Farbe besitzen, liefern viele Oximidoketone, besonders die unter II c) genannte Violusäuregruppe, normalfarbige Li- und Na-Salze, aber abnormfarbige K-, Rb- und Cs-Salze, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt:

Salze aus Violursäure, Methyl- und Dimethylviolursäure:

mit Li und Na	K, (NH_4), Rb, Cs
violettrot (normal)	blauviolett bis blau (abnorm)

Salze aus Isonitrosodiketohydrinden:

mit Li, (NH_4), Na	K, Rb, Cs, (Ag), Tl
rosarot (normal)	grün bis blaugrün (abnorm)

Die Farbe verschiebt sich also auch hier mit zunehmender Grösse des Atomgewichtes des Metalles immer im Sinne des Spektrums von rechts nach links, aber sehr erheblich weiter, sodass hier Farbentöne erzeugt werden, welche dort fehlen;

wie denn, einfacher gesprochen, z. B. die Farbe der Chromate mit farblosen Metallionen gelb bis höchstens rot, nie aber violett oder gar blau ist, während ausser den normalfarbigen carmoisinroten Violuraten violette, blaue, grüne und gelbrote Salze existieren.

Bemerkenswert ist ferner, dass die Verschiedenfarbigkeit derartiger Alkalisalze bisweilen dadurch verschwindet, dass das eine Salz im krystallwasserhaltigen Zustande die Farbe des anderen wasserfreien Salzes zeigt. So ist z. B. das nur wasserfrei bekannte Kaliumsalz aus Chinonoxim grün, und das wasserfreie Natriumsalz dunkelbraun, wogegen das wasserhaltige bezw. alkoholhaltige Natriumsalz fast dieselbe grüne Farbe, wie das Kaliumsalz besitzt.

Überhaupt ist ein Gehalt an Krystallwasser häufig von grossem Einfluss auf die Farbe. So bildet Isonitrosodiketohydrinden mit Rubidium und Cäsium intensiv stahlblaue, fast schwarze Salze, die nach dem Entwässern blaugrün werden. Auch in konzentrierter wässriger Lösung zeigen die Salze des Isonitrosodiketohydrindens verschiedene Farbe. So ist die konzentrierte Natriumsalzlösung dunkelviolettrot, während die Rubidium- und Cäsiumlösungen tief stahlblau gefärbt sind. Die vollkommen dissociierten Lösungen hingegen zeigen gleiche violettrote Farbe.

Eine besondere Stellung nehmen in allen unter II. aufgeführten Gruppen die Quecksilbersalze durch ihre von der Farbe der Ionen abweichende, meist der der undissociierten Wasserstoffverbindung ähnliche Farbe ein. Abweichend von allen anderen Salzen sind sie in Gruppe IIa. farblos bis schwach rosarot, in IIb. farblos bis orangerot, in IIc. farblos — beim Isonitrosodiketohydrinden gelb — mit schwachem Stich in rosa, in IId. orangegelb.

Zur Erklärung dieser zum Teil recht verwickelten Farbenerscheinungen sind zunächst die normalen Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Wasserstoff-, der Alkyl- und der Metallverbindung eines und desselben konstitutiv unveränderlichen Säureradicales festzustellen, wobei natürlich nur die Salze mit farblosen Metallatomen (bez. Metallionen) in Betracht kommen. Es muss ferner festgestellt werden, dass

die Konstitution der Alkylverbindung und nicht die der Wasserstoffverbindung am sichersten bestimmt ist, — da nur die Alkylverbindung in allen Lösungsmitteln nicht dissociiert ist und nicht Tautomerie zeigt. Man wird also in zweifelhaften Fällen bei der Untersuchung über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von der Alkylverbindung auszugehen haben.

a) Der erste, einfachste und häufigste, also normale Fall ist der: Alkylverbindung, Wasserstoffverbindung, Ionen und feste Salze sämtlich farblos. Die Beispiele hierfür sind so zahlreich, dass sie nicht aufgezählt zu werden brauchen — sie beweisen aber, was ausgesprochen werden muss: Die blosse Substitution des Wasserstoffes in einer farblosen Wasserstoffverbindung durch farblose Metallionen genügt nicht, um farbige Beschaffenheit der Salze hervorzubringen.

b) Nächst einfacher Fall: Alkylverbindung farbig, Wasserstoffverbindung, feste Salze und Ionen von (fast) gleicher Farbe, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Farbe der festen Salze im Sinne der obenerwähnten geringen Vertiefung mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls etwas variiert. Dieser Fall bedeutet natürlich, dass der Säurekomplex als solcher farbig ist und sich bei der Salzbildung nicht ändert, beweist also ebenfalls, dass Wasserstoff-, Alkyl- und Metallverbindung sowie Ionen bei gleicher Konstitution auch nahezu gleiche Farbe besitzen. Beispiele: Verbindungen der Chromsäure, Dichromsäure, Mangansäure, Permangansäure.

c) Alkylverbindung und Wasserstoffverbindung farblos, Metallsalze und Ionen farbig, aber von gleicher bezw. fast gleicher Farbe (nur mit den sub 2. angegebenen Nuancen). Dieser Fall bedeutet, soweit die Verhältnisse genau untersucht sind, stets folgendes: Das Auftreten von Körperfarbe bei Ersatz des Alkyls resp. Wasserstoffes durch ein Metall ist mit einer konstitutiven Änderung verknüpft. Die betreffenden Wasserstoffverbindungen sind Pseudosäuren. Der Typus der Pseudosäure ist in der farblosen Alkylverbindung stabil gemacht, der Typus der echten Säure ist in ihren farbigen Salzen stabil gemacht. Beispiele: Nitroform: $CH(NO_2)_3$ und echter Äther $CH_3 . C(NO_2)_3$ (Trinitroäthan) farblos; Isonitroformsalze: $C(NO_2)_2 : NOO\,Me$ dunkelgelb,

Nitromethylpyrazolon mit der Gruppe: $CH\,NO_2$ farblos; Isonitromethylpyrazolonsalze mit der Gruppe: CNOO Me sämtlich intensiv gelb; ψ-Aethylnitrolsäure $CH_3 . C(NOH)NO_2$ und ihre Äther $CH_3 . C(NOR)NO_2$ farblos; äthylnitrolsaure Salze und Ionen (von anderer Konstitution) rot.

Die Wasserstoffverbindung ist dann natürlich als solche die reine Pseudosäure; sie kann auch in wässeriger Lösung nahezu vollständig bestehen, wie z. B. die Aethylnitrolsäure; sie kann aber auch hierbei wie Nitroform mehr oder minder vollständig in die Ionen der echten Säure dissociiert sein. (Ionisationsisomerie.) Hierbei kann der undissociierte Anteil entweder als noch unveränderte Pseudosäure, oder auch als echte Säure existieren, — es kann also auch ein Gleichgewicht zwischen dissociierter echter Säure und undissociierter echter Säure vorliegen (wie dies z. B. für die wässerige Lösung des Nitroforms wahrscheinlich ist) oder ein Gleichgewicht zwischen dissociierter echter Säure und undissociierter Pseudosäure bestehen, (wie dies für die wässerige Lösung der Violursäure gilt). Daraus ergiebt sich auch die Erklärung des folgenden Falles:

d) Alkylverbindung farblos, Wasserstoffverbindung schwach farbig, Metallsalze von ähnlicher aber intensiverer Farbe als die Wasserstoffverbindungen. Hier wird also für die feste Wasserstoffverbindung ähnliches gelten, wie für die wässrige Lösung eines Körpers der vorhergehenden Kategorie: sie ist eine feste Lösung von farbiger echter Säure in farbloser Pseudosäure. Derartige Fälle kommen nun gerade bei den hier behandelten Oximidoketonen und den Nitrophenolen einschliesslich der Pikrinsäure vor. — Bisweilen können, wie schon auf S. 34 erläutert, die Bedingungen so gewählt werden, dass der Anteil der festen, farbigen, echten Säure verschwindet (farblose Oxazolone, farbloses Paranitrophenol, farblose Pikrinsäure) womit Fall d in Fall c übergeht.

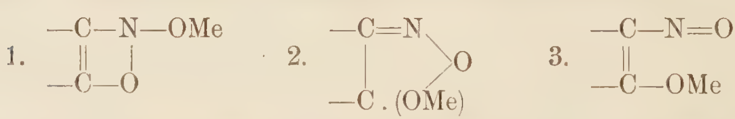
e) Alkylverbindung farblos, Wasserstoffverbindung farblos oder schwach farbig, Ionen intensiv farbig, feste Salze, meist von ähnlicher, aber doch stark wechselnder Farbe. Dieser komplicierte Fall gilt für zahlreiche der oben angeführten Verbindungen, namentlich

für die Gruppe der Violursäure; er geht vermittelst der Chinonoxime über in den Fall:

f) Alkylverbindung und Wasserstoffverbindung farbig, Ionen intensiver aber andersfarbig; feste Salze meist von ähnlicher, aber doch stark wechselnder Farbe. Dieser Fall ist im Prinzip identisch mit dem vorigen und stellt nur eine durch die Eigenfarbe der ursprünglichen Verbindung bedingte Komplikation desselben dar. Hierher gehört z. B. die Gruppe der Chinonoxime, da auch deren Ester von der Konstitution $C_6H_4 \langle {}^{NOR}_{O}$ farbig sind; desgleichen die Gruppe des Isonitrosodiketohydrindens.

Die Mannigfaltigkeit der Farbe der Salze der Gruppen e) und f), welche fast ausschliesslich von Oximidoketonen derivieren, kann wohl nur auf zwei Ursachen, vielleicht auch auf eine Kombination beider, zurückgeführt werden.

A. Wie alle Salze, für die nur eine einzige Konstitutionsformel konstruierbar ist, fast die gleiche Farbe besitzen, so können andererseits gerade für die sehr verschieden farbigen Salze aus Oximidoketonen . CNOH . CO . die bereits oben diskutierten verschiedenen Strukturformen konstruiert werden:



Einem jeden dieser drei Formeltypen könnte eine besondere Farbe zukommen; die verschiedene Farbe der Salze könnte also auf Strukturverschiedenheit zurückzuführen sein; wobei daran zu erinnern ist, dass die zu bevorzugenden Formeln 2. und 3 eigentlich tautomere Zustände repräsentieren, und sich zu einander ähnlich verhalten, wie die beiden Chinonformeln. Es ist also sehr wohl möglich, dass an sich zwar einer der beiden Typen, etwa Typus 2. bevorzugt ist, der also in den in grösster Zahl auftretenden normalfarbigen Salzen anzunehmen ist, dass aber je nach der Natur des Säurerestes und des Metallatomes, auch die tautomere Nitrosoformel des Typus 3. reell werden und daher anders farbige Salze erzeugen kann; ja es könnten end-

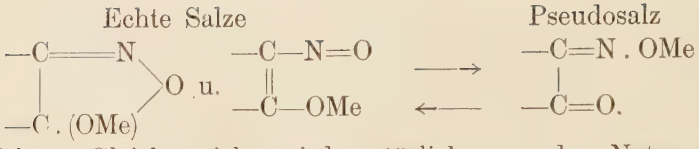
lich auch Mischformen auftreten, aus denen wiederum Mischfarben resultieren. Derartige Annahmen werden durch verschiedene Beobachtungen wahrscheinlich: Betrachtet man zum Beispiel den allmählichen Farbenübergang der Violurate mit Zunahme des Atomgewichtes des Alkalimetalles:

Li-Salz	Na-Salz	K-Salz	Cs-Salz
hellkarminrot	dunkelkarmin	violett	rein blau

so ist es denkbar, dass der Typus 2 in dem Lithium- und Natriumsalze prävaliert, dagegen im Kaliumsalze z. T. und im Cäsiumsalze fast vollständig durch den Nitrosotypus verdrängt wird.

Diese Annahme wird im speziellen auch dadurch unterstützt, dass viele solche abnorm farbige Salze aus Oximidoketonen die intensive Farbe der echten Nitrosokörper haben, also sehr wohl Salze von Nitrosoalkoholen bez. Nitrosophenolen sein können. Denn manche abnorm farbige Salze der Violursäure sind blau wie die fetten Nitrosokörper, viele Salze aus Chinonoximen grün, wie die aromatischen Nitrosokörper. Man dürfte also solche Salze wohl auf den Nitrosotypus beziehen, und damit für die normalfarbigen Salze den tautomeren Typus 2. annehmen; die Salze mit Übergangsfarben wären also als feste Lösungen beider Typen anzusehen.

B. Wie in der wässerigen Lösung mancher Pseudosäuren, z. B. Violursäure der dissociierte Anteil zu den Ionen der echten Säure isomerisiert ist, also ein Gleichgewicht zwischen der dissociierten echten Säure und der undissociierten Pseudosäure besteht; — wie ferner manche feste Wasserstoffverbindungen gemäss den obigen Entwickelungen als feste Lösungen von echter Säure und Pseudosäure aufzufassen sind, so könnten ähnliche Erscheinungen auch dann eintreten, wenn das Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist, also bei den festen Salzen. Solche Salze würden also aus Gemischen bezw. festen Lösungen des Salzes der echten Säure und des Salzes der Pseudosäure — d. i. des „Pseudosalzes“ bestehen. Diese „Pseudosalze“ aus Oximidoketonen . CO . CNOH . werden also dieselbe Konstitution . CO . CNOMe . besitzen; das feste Gleichgewicht ist danach so darzustellen:



Dieses Gleichgewicht wird natürlich von der Natur des salzbildenden Metalles abhängen; je weniger positiv, also je wasserstoffähnlicher das substituierende Metall ist, umsomehr wird die Farbe des festen Salzes der der festen Wasserstoffverbindung gleich sein, — je positiver es ist, umsomehr wird es den Charakter der echten Salze, und damit auch in festem Zustande eine umso intensivere Farbe bewahren. Danach wäre die Farbenabtönung bei den weiter oben erwähnten Violuraten und Isonitrosodiketohydrindensalzen ebenfalls verständlich. Zur Stütze dieser Annahme sei darauf aufmerksam gemacht, dass gewisse Metallsalze aus Oximidoketonen, namentlich Quecksilber- und auch Silbersalze der Violursäuregruppe durch ihre Farblosigkeit andeuten, dass sie dieselbe Konstitution wie die farblosen Oximidoketone besitzen, also Pseudosalze sind.

Mit der Thatsache, dass gewisse Metalle, namentlich Quecksilber und bisweilen auch Silber im Molekül einer umlagerungsfähigen Wasserstoffverbindung an anderen Stellen eintreten können, als die meisten anderen Metalle, steht vielleicht auch die merkwürdige Beobachtung im Zusammenhange, dass gewisse Salze und zwar gerade nur Quecksilber und Silbersalze aus Oximidoketonen im ersten Augenblicke der Fällung bisweilen andersfarbig ausfallen, als ihrem stabilen Zustande entspricht.

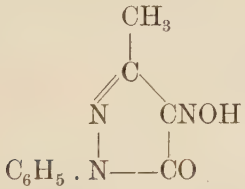
So wird aus der gelben Alkalisalzlösung des α-Benziloxims und der rotvioletten des Isonitrosodiketohydrindens zuerst ein gelbes bezw. orangerotes Quecksilbersalz gefällt, die beide sehr rasch weiss bezw. gelb mit schwachem Stich ins rötliche werden. Für die Erklärung dieser Erscheinung ist es verlockend anzunehmen, dass aus den intensiv farbigen Alkalisalzlösungen, gemäss dem Prinzipe des kleinsten Zwanges, oder, „nach Ostwald, gemäss der Thatsache, dass zuerst die nächstliegende, nicht die stabilste Form entsteht, — thatsächlich zuerst die echten, dem Natronsalze gleichkonstituierten und deshalb gleichfarbigen Quecksilbersalze, gefällt werden, die sich dann erst in die stabilen, (fast) farblosen Pseudosalze umwandeln.

rotes echtes Hg-Salz, dem Na-Salz analog.

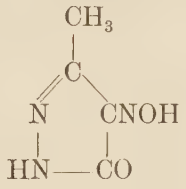
farbloses Pseudosalz, der Pseudosäure analog.

Ein derartiger Gleichgewichtszustand könnte sogar noch in konzentrierter, also nur partiell dissociierter, Lösung gewisser Salze bestehen, wodurch die obenerwähnte verschiedene Farbe der Lösungen von Isonitrosodiketohydrinden-Natrium und -Cäsium erklärt würde. Übrigens scheinen sich durch Eintritt von Metallen in kompliciertere, namentlich an sich bereits farbige Wasserstoffverbindungen bisweilen nicht nur an den direkt salzbildenden Gruppen, sondern auch an anderen tautomerisierbaren Gruppen Veränderungen zu vollziehen; dies wird wahrscheinlich durch die verschiedene Farbe der Salze aus

Isonitrosophenylmethylpyrazolon



und Isonitrosomethylpyrazolon

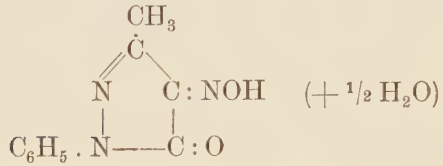


Die aus ersterem hervorgehenden festen Salze besitzen sämtlich eine gleichartige, den Dichromaten ähnliche Farbe, während die aus dem zweiten Körper gebildeten Salze viel grössere Farbennüancen aufweisen.

Da sich im Methylphenylderivat ausser der Gruppe . CO — CNOH . gar nichts verändern kann, in dem phenylfreien Körper aber die tautomere Gruppe . CO — NH ⇄ . C(OH) : N . vorhanden ist, liegt es nahe, die Verschiedenfarbigkeit der Salze des nicht phenylierten Körpers dadurch zu erklären, dass diese Gruppe, die nachgewiesenermassen auch Salze erzeugen kann, schon durch den Eintritt eines Metalles in dem einen oder anderen Sinne verschoben wird und dadurch die Farbe des an sich gelben Komplexes von gelb in rot verwandelt.

Experimenteller Teil.

Isonitrosophenylmethylpyrazolon.



Das Isonitrosophenylmethylpyrazolon wurde nach Knorrs[1]) Angaben aus der salzsauren Lösung des Phenylmethylpyrazolons und der berechneten Menge Natriumnitrit dargesellt; es entsteht hierbei, was noch nicht bekannt ist, zunächst als Hydrat. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt es nach Jovitschitsch[2]) bei 151—152°, aus Eisessig umkrystallisiert nach Knorr bei 157°. Diese Verschiedenheit der Schmelzpunkte beruht, wie folgende Bestimmung zeigt, auf dem Wassergehalt des auf ersterem Wege gereinigten Körpers.

Das Wasser geht unter 100° langsam, aber vollständig unter Verwitterung der Krystallform fort; ein Sublimieren tritt bei dieser Temperatur nicht ein.

Wasserbestimmung: 0,6988 g Substanz verloren 0,0302 g H_2O.

Für $C_{10}H_9N_3O_2 + {}^1/_2H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	4,32 %	4.25 %

Das Hydrat ist orangegelb, das wasserfreie Oximidoketon etwas heller gefärbt. Auch die von Hewitt und Pope[3]), sowie von A. Hantzsch und Farmer[4]) untersuchten Hydrate der sogenannten Oxyazokörper zeigen dunklere Farbe als die wasserfreien Verbindungen.

Die intensiv gelbe Farbe des Oximidokörpers, gegenüber der Farblosigkeit des ursprünglichen Phenylmethylpyrazolons

---

[1]) Ann. Chem. 283, 185.
[2]) Berl. Ber. 28, 2685.
[3]) Berl. Ber. 26, 2975 und 28, 799.
[4]) Berl. Ber. 31, 2132.

(und auch des entsprechenden farblosen Nitrokörpers) veranlasste die Frage, ob ähnlich, wie bei der Violursäure, die Farbe nur dem dissociierten, bezw. isomerisierten Anteile zukommt, oder ob auch der nicht dissociierte Anteil farbig ist.

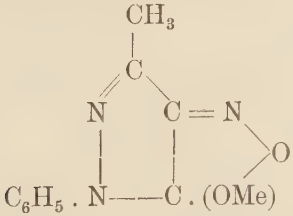
Dies wurde nach der von Ostwald und Donnan angegebenen Methode [1]) auf kolorimetrischem Wege entschieden, und zwar durch Vergleich einer als vollständig dissociiert zu betrachtenden Natronsalzlösung von v = 1536 mit der Lösung der Wasserstoffverbindung von v = 512, deren Dissociationsgrad nach den Bestimmungen in voranstehender Arbeit 3,4 % beträgt.

Schichtendicke:

des Na-Salzes	der Wasserstoffverbindung			Mittel
λ_1	λ_2			λ_2
86,0	110,5	110,8	111,3	110,9
61,0	91,8	91,0	92,0	91,9

Der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{v_1 \cdot \lambda_1}{v_2 \cdot \lambda_2}$ berechnet sich hieraus zu 1) zu 0,23, 2) zu 0,26 unter der Voraussetzung, dass nur der dissociierte Teil des Oximidopyrazolons farbig wäre. Dieser kolorimetrisch berechnete Dissociationsgrad von 25 % steht aber im Widerspruch mit dem wirklichen, durch Leitfähigkeit bestimmten Dissociationsgrad von nur 3,4 %. Dieser Widerspruch ist natürlich nur durch die Annahme zu lösen, dass auch der nicht dissociierte Anteil farbig ist.

Salze aus Isonitrosophenylmethylpyrazolon.



Die alkoholisch-wässerige Lösung des Pyrazolons ist orangegelb; fügt man die berechnete Menge Natron hinzu, so wird sie intensiv chromsäure-rot und zugleich schwach braungrün

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 19. 254.

fluorescierend. Auch der Vergleich der Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen der Wasserstoffverbindung und des Natriumsalzes ergab eine intensivere Rotfärbung des Natriumsalzes, obwohl bei gleicher optischer Dichte die erste Lösung $v = 512$ und die Natriumsalzlösung $v = 32$ hatte.

Während also Wasserstoffverbindung und Alkalisalze in wässeriger Lösung deutlich verschiedene Farbe zeigen, sind sie in festem Zustande fast identisch, und zwar orangefarben. Ein Vergleich der wasserfreien Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidums und Thalliums lässt jedoch erkennen, dass vom Lithiumsalz beginnend bis zum Thalliumsalz die Farbe sich von hellorangegelb bis zu orangerot vertieft, was der im allgemeinen Teile hervorgehobenen Regel entspricht. Die Wasserstoffverbindung, die wie die Salze wasserfrei und feingepulvert war, stellte sich ihrer Farbe nach zwischen Kalium- und Natriumsalz.

Die übrigen Metallsalze, die meist durch Doppelzersetzung erhalten waren, nämlich Ca, Sr, Ba, Zn- und Cd-Salz, sind ebenfalls licht- bis dunkel-orangerot.

Nur das Silbersalz, das frisch gefällt ebenfalls orangerot ist, nimmt namentlich im feuchten Zustande selbst im Dunkeln beim längeren Stehen eine olivengrüne Farbe an.

Genauer untersucht wurden folgende Salze:

Kaliumsalz: $C_{10}H_8N_3O_2K$. fällt beim Versetzen von Isonitrosophenylmethylpyrazolon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumäthylat als feinverfilzte Masse aus.

Es wurde mit Alkohol und Äther gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und war dann analysenrein.

Analyse: 0,2053 g Salz gaben 0,0731 g Kaliumsulfat.

Für $C_{10}H_8N_3O_2K$:	Gefunden:	Berechnet:
K	15,98 %	16,15 %

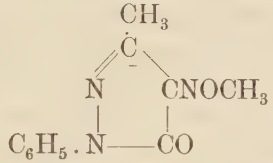
Natriumsalz: $C_{10}H_8N_3O_2Na$. Auf dieselbe Weise erhalten, von orangegelber Farbe, zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 100°.

Analyse: 0,3840 g Salz gaben 0,1171 g Natriumsulfat.

Für $C_{10}H_8N_3O_2Na$	Gefunden:	Berechnet:
Na:	9,88 %	10,21 %

Ammoniumsalz $C_{10}H_8N_3O_2NH_4$ krystallisiert aus der Lösung von Isonitrosophenylmethylpyrazolon in Ammoniak beim Abdampfen in langen, feinverfilzten hellorangegelben Nädelchen aus. Auch beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die benzolische Lösung der Säure fällt das Ammonsalz in dicken Flocken sofort nieder.

Isonitrosophenylmethylpyrazolonmethylester.

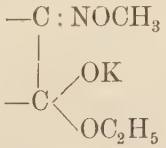


Bei dem Versuch, das Kaliumsalz in alkolischer Lösung zu methylieren, entsteht nach Knorr Rubazonsäure; diese soll bei der Methylierung des Silbersalzes nicht auftreten. Ich erhielt jedoch auch bei dieser Darstellungsweise Rubazonsäure, namentlich dann, wenn bei der Methylierung dissociierend wirkende Lösungsmittel, wie Methylalkohol oder wässeriger Äther zugegen waren. Nur die Methylierung des Silbersalzes mit Jodmethyl in benzolischer Lösung lieferte fast reinen Ester. Derselbe wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig von der schwerer löslichen Rubazonsäure befreit und bildet orangegelbe Nädelchen vom Schmelzp. 84—85°.

Stickstoffbestimmung: 0,1056 g Ester gaben 17,58 cm³ Stickstoff bei 15° und 748 mm Druck.

Für $C_{11}H_{11}N_3O_3$	Gefunden:	Berechnet:
N:	19,19 %	19,35 %

Bei dem Versuche, an die Ketongruppe des Esters Kaliumäthylat anzulagern, also Salze von der Form:

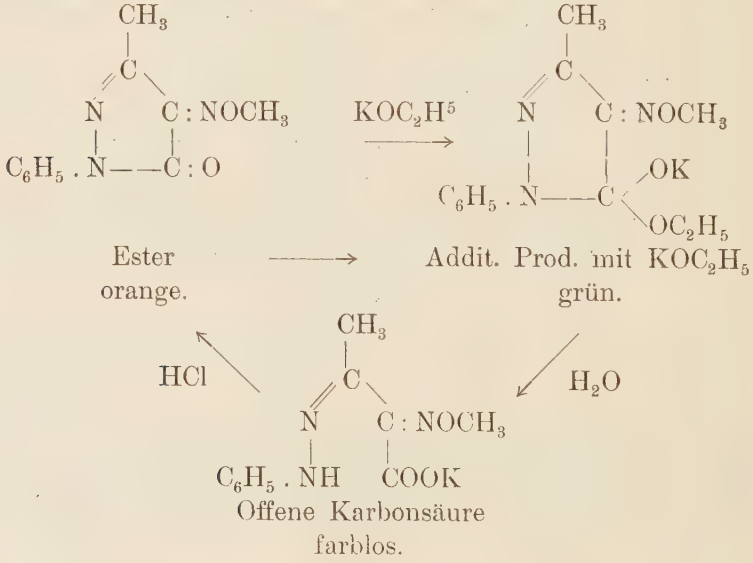


zu erzeugen, wurden folgende Beobachtungen gemacht: Der Ester ist in Natronlauge unlöslich. Versetzt man dagegen seine absolut alkoholische Lösung mit 1 Mol. Kaliumäthylat, so

tritt zunächst, namentlich bei gelindem Erwärmen, eine tief olivengrüne Färbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet, um einer schwach gelben Platz zu machen. Es gelang nicht, aus der tief grüngefärbten Lösung eine Fällung zu erhalten. Auch die sekundäre gelbe Lösung lässt sich nur unter teilweiser Zersetzung nach einigen Tagen im Vakuum zur Trockene bringen. Wird der halbfeste, schwach rotgelb gefärbte Rückstand mit Wasser aufgenommen, so resultiert eine nahezu farblose Lösung von neutraler Reaktion; wird diese bei 0° angesäuert, so fällt sofort ein dicker, rein weisser Niederschlag aus, der sich aber schon nach wenigen Augenblicken orangegelb färbt und sich durch den Schmelzpunkt mit dem ursprünglichen Ester identisch erweist.

Auch durch Silbernitrat fällt aus der Lösung ein farbloses Silbersalz aus, das sich allmählich gelb und bei längerem Stehen rotbraun färbt.

Diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten so deuten: Der orangefarbene Ester liefert ein grünes salzartiges Additionsprodukt mit Kaliumäthylat; dieses wird allmählich zu Salzen der offenen Karbonsäure aufgespalten, die in freiem Zustande ebenfalls farblos ist, sich aber sehr leicht zu dem ursprünglichen Ester der Pyrazolonreihe zurückanhydrisiert.



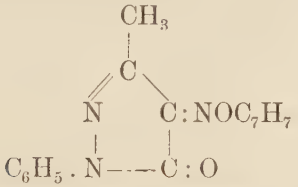
Das oben erwähnte Silbersalz lässt sich, wenn man es rasch absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht, nahezu farblos in trockenem Zustande erhalten. Auch zufolge der Analyse erweist es sich als ein Salz der oben formulierten offenen Karbonsäure.

Analyse: 0,1356 g Salz lieferten beim Glühen 0,0430 g Ag.

Für $C_{11}H_{12}N_3O_3Ag$	Gefunden:	Berechnet:
Ag:	31,79 %	31,60 %

In der Hoffnung, bei dem Benzyläther die merkwürdigen intensiv grünen Zwischenprodukte in festem Zustand isolieren zu können, wurde auch dieser dargestellt.

Isonitrosophenylmethylpyrazolonbenzylester.



Äquivalente Mengen von Silbersalz und Benzylchlorid wurden in benzolischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem Filtrate des Reaktionsproduktes krystallisiert der Benzylester in grossen flachen Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 118 bis 119° zeigen. Der Ester ist in Eisessig, Benzol und Äther, sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol dagegen schwer löslich.

Analyse: 0,1458 g Ester lieferten 18,16 cm³ Stickstoff bei 18,5° und 746,3 mm Druck.

Für $C_{17}H_{15}N_3O_2$	Gefunden:	Berechnet:
N:	14,09 %	14,36 %

Durch Natriumäthylat wird auch der Benzylester unter vorübergehender Grünfärbung in das Salz einer offenen Säure verwandelt, aus dem durch Ansäuern die freie Säure als nahezu farbloser Niederschlag ausfällt, sich aber bald wieder in den orangegelben Ester zurückverwandelt.

Das auf analoge Weise wie aus dem Methylester dargestellte Silbersalz erwies sich ebenfalls durch Analyse als Salz der

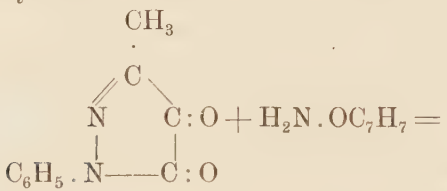
Karbonsäure; es war nicht beständiger, als das des Methylesters.

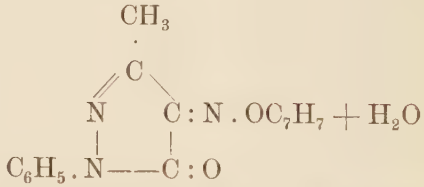
Analyse: 0,2114 g Ag-Salz gaben beim vorsichtigen Verpuffen und Glühen 0,0535 g Silber.

Für $C_{17}H_{16}N_3O_3Ag$	Gefunden:	Berechnet:
Ag:	25,34 %	25,80 %

Da sich die durch Kaliumäthylat erzeugten grünen Salze auch hier nicht in fester Form fällen liessen, wurde die Untersuchung des Benzylesters abgebrochen.

Dass der durch Benzylierung des Silbersalzes erhaltene Benzylester ein echtes Oximidoketonderivat mit der Gruppe $CO.C:N.OC_7H_7$ ist, also nicht etwa eine intramolekular umgewandelte Gruppe enthält, wurde schliesslich dadurch bewiesen, dass aus α-Benzylhydroxylamin und dem von R. Pschorr[1]) dargestellten Diketon, dem „Isatin" der Pyrazolreihe, derselbe Benzylester entsteht.



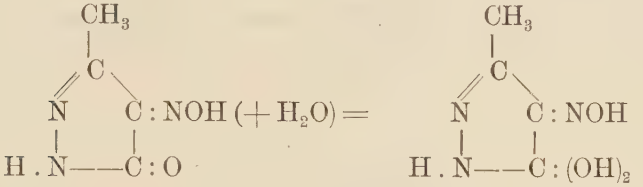


Das Diketon wurde nach Pschorrs Angaben aus Aminophenylmethylpyrazolon durch Oxydation mit Eisenchlorid erhalten. Auf 1 Mol. der Bisulfitverbindung dieses Körpers liess ich, ähnlich wie es Pschorr bei der Oximierung gethan hat, 1 Mol. α-Benzylhydroxylamin und 1½ Mol. Kaliumkarbonat einwirken. Nach einiger Zeit bildete sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt mit dem aus dem Silbersalze erhaltenen Benzylester identifiziert wurde.

[1]) R. Pschorr, Dissert. Jena 1894.

Merkwürdigerweise war das Dichlor-Methylphenylpyrazolon mit der Gruppe $CCl_2 . CO$ mit α-Benzylhydroxylamin durchaus nicht in Reaktion zu bringen.

Isonitrosomethylpyrazolon.



Isonitrosomethylpyrazolon ist zuerst von v. Rothenburg[1]) dargestellt worden durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Methylpyrazolons. Die Methode liefert aber infolge der Bildung des weiter unten beschriebenen Nitromethylpyrazolons nur eine ungenügende Ausbeute und wurde durch folgende ersetzt, die sofort ein fast reines Oxim lieferte. In die konzentrierte, gutgekühlte Lösung des Methylpyrazolons in verdünnter Salzsäure trägt man die berechnete Menge pulverisierten Natriumnitrits ein. Die Abscheidung des feinpulverigen gelben Oximidokörpers beginnt sofort und ist nach einigen Stunden vollendet. Aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol krystallisiert er mit 1 Mol. Wasser in dicken gelben Nadeln.

Wasserbestimmung: 0,2749 g verloren bei 100° 0,0343 g.

Für $C_4H_5N_3O_2 + 1\,H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O:	12,48%	12,41%

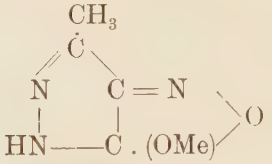
v. Rothenburg, der dieses Hydrat nicht erwähnt, giebt den Schmelzpunkt zu 194° an. Der Schmelzpunkt liegt aber ca. 30° höher und ist unscharf, denn bei 215° beginnt der Körper sich zu bräunen, um bei 225° unter Zersetzung zu schmelzen; das Hydrat schmilzt rasch erhitzt bei 220°.

In Wasser löst sich das Isonitrosomethylpyrazolon mit gelber Farbe. Die Lösung reagiert deutlich sauer; in vorangehender Arbeit wurde die Affinitätskonstante $K = 0{,}00022$ gefunden. Die Wasserstoffverbindung und der später zu be-

1) Journ. prakt. Chem. 50, 228; 51, 43.

schreibende Benzylester zeigen, in äquimolekularen Mengen in zwanzigprozentigem Alkohol gelöst, schwach grünlich gelbe Farbe und bei kolorimetrischem Vergleich bei gleicher Schichtendicke gleiche Intensität der Farbe.

Monometallsalze aus Isonitrosomethylpyrazolon.



Während die Lösung der Wasserstoffverbindung gelb ist, zeigen Alkalisalzlösungen bei mässiger Verdünnung die Farbe der Alkalidichromate. Erst von v = ca. 1300 ab wird die Salzlösung allmählich gelb.

Umgekehrt nimmt die alkoholisch-wässerige Lösung der Säure schon nach Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge eine deutlich rotgelbe Farbe an.

Von v. Rothenburg ist nur das Silbersalz und der Methylester des Isonitrosomethylpyrazolons beschrieben worden. Für die Farbe der neudargestellten Alkalisalze in festem wasserfreiem Zustande und in wässeriger Lösung gilt ähnliches wie beim Isonitrosophenylmethylpyrazolon. Ammonium-, Lithium- und Natriumsalz sind gelb bis goldgelb; mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls geht die Farbe der Salze allmählich in tiefrot über; denn das Kaliumsalz ist orangerot, das Rubidiumsalz ziegelrot und das Thalliumsalz intensiv scharlachrot.

Die mit Erdalkalien und Schwermetallen durch doppelten Austausch erhaltenen Fällungen sind meist orangerot; doch ist auch das Silbersalz tiefrot. Genau untersucht wurden folgende:

Natriumsalz: $C_4H_4N_3O_2Na$, krystallisiert beim Einengen der Lösung des Pyrazolons in der berechneten Menge Natronlauge in prachtvollen goldglänzenden Schüppchen aus; es nimmt beim Erhitzen für sich oder unter Toluol eine schwach rotgelbe Farbe an, die jedoch beim Erkalten wieder in die ursprüngliche, gelbe übergeht.

Analyse: 0,2119 g des Salzes gaben 0,1030 g Natriumsulfat:

Für $C_4H_4N_3O_2Na$	Gefunden:	Berechnet:
Na:	15,77 %	15,49 %

Kaliumsalz: $C_4H_4N_3O_2K + 2H_2O$; kommt aus der wässerigen Lösung in feinverfilzten orangeroten Nädelchen heraus und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Das Krystallwasser lässt sich schon bei 100° austreiben.

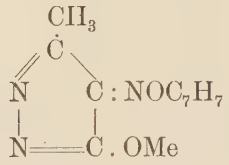
Wasserbestimmung: 0,7956 g des luftrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1441 gr H_2O.

Für $C_4H_4N_3O_2K + 2H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O:	18,11 %	17,90 %

Kaliumbestimmung: 0,4727 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2444 gr Kaliumsulfat.

Für $C_4H_4N_3O_2K$	Gefunden:	Berechnet:
K:	23,23 %	23,54 %

Benzylester: $C_4H_4N_3O_2C_7H_7$, dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Silbersalz und 1 Mol. Benzylchlorid in Benzollösung auf dem Wasserbade, ist in allen organischen Solventien ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 117°. Der Ester löst sich auch in Natronlauge mit rotgelber Farbe ohne Zersetzung; jedenfalls unter Umwandlung der Gruppe CO . NH in C(OH):N, also zu Salzen von der Formel:



Auch das Isonitrosomethylpyrazolon selbst besitzt entsprechend dieser Alkalilöslichkeit des Benzylesters zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome. Denn obgleich die Lösungen des Isonitromethylpyrazolons in 2 Mol. Alkali nicht zur Krystallisation zu bringen sind, erhält man zu einer solchen Lösung doch auf Zusatz von Silbernitrat das

Disilbersalz, $C_4H_3N_3O_2Ag_2$. Dasselbe bildet einen feinflockigen dunkelroten Niederschlag, der rasch abgesaugt, mit

Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, lufttrocken 1 H_2O enthält und schon im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei wird.

Wasserbestimmung: 0,6658 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0316 g.

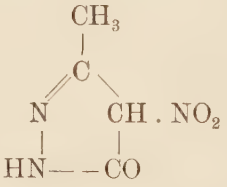
Für $C_4H_3N_3O_2Ag_2 + H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	4,75 %	5,00 %

Silberbestimmung: 0,6265 g des entwässerten Salzes lieferten 0,5286 g AgCl.

Für $C_4H_3N_3O_2Ag_2$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	63,51 %	63,11 %

Auch das Verhalten des Isonitrosomethylpyrazolons gegen Ammoniak lässt die Dibasicität erkennen. Suspendiert man es in Benzol und leitet trockenes Ammoniakgas ein, so bildet sich zunächst das gelbe Monoammoniumsalz, das auch durch Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht. Bei längerem Einleiten wird es, wohl unter Bildung des Diammoniumsalzes, tiefrot; an der Luft aber wird dieses rote Salz sehr rasch wieder in das gelbe Salz zurückverwandelt.

Nitromethylpyrazolon.



Das bisher noch nicht bekannte Nitromethylpyrazolon kann auf zweierlei Weise dargestellt werden. Erstens durch längeres Einleiten von Stickstofftrioxyd in die wässerige Suspension von Methylpyrazolon bis zur bleibenden Grünfärbung der Lösung, wobei das primär gebildete gelbe Isonitrosoderivat in den weissen Nitrokörper übergeht. Zweitens, in besserer Ausbeute, wenn man das Isonitrosoderivat unter guter Kühlung in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 löst, und die entstandene Lösung vorsichtig in kaltes Wasser einträgt. Der Nitrokörper scheidet sich als weisses feinkrystallinisches Pulver ab, das nach dem Absaugen und Auswaschen sofort rein ist.

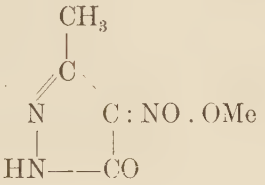
Analyse; 0,1602 g Substanz lieferten 0,1991 g CO_2 und 0,0504 g H_2O;

0,1490 g Substanz gaben 37,7 cm³ Stickstoff bei 14° und 745,1 mm Druck.

Für $C_4H_5N_3O_3$:	Gefunden:	Berechnet:
C	33,90 %	33,53 %
H	3,52 %	3,53 %
N	29,16 %	29,42 %

Nitromethylpyrazolon ist in allen organischen Lösungsmitteln fast vollkommen unlöslich, löst sich aber leicht, wenn auch unter teilweiser Zersetzung, in konzentrierten Säuren. Längere Zeit in Wasser suspendiert, wird es vollkommen zerstört. Beim Erhitzen zersetzt es sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen; ein kleiner Teil sublimiert unzersetzt.

Isonitromethylpyrazolonsalze.



Das Nitromethylpyrazolon ist eine typische Pseudosäure. Die farblose Wasserstoffverbindung reagiert gegen das empfindlichste Lackmus nur minimal sauer, die Leitfähigkeit konnte wegen der Unlöslichkeit und Zersetzlichkeit nicht bestimmt werden. In Alkalien löst sie sich leicht mit gelber Farbe auf und lässt sich genau auf den neutralen Punkt titrieren. Dieses abnorme Neutralisationsphänomen ist nach A. Hantzsch nur durch eine intramolekulare Umlagerung der echten Nitrogruppe in die Isonitrogruppe während der Salzbildung zu erklären.

Eine Titration durch Tüpfeln auf Lackmuspapier ergab folgende Werte: 0,8016 g verbrauchten zur Neutralisation: 55,90 cm³ Norm-NaOH; Berechnet 56,00 cm³. Man hat jedoch nicht nötig, einen Indikator anzuwenden, denn sobald nur etwas mehr als 1 Mol. Alkali zugefügt ist, schlägt die gelbe Farbe der Monosalze in die rote Farbe der später zu betrachtenden Dimetallsalze um.

Die Monosalze sind sämtlich von gelber Farbe, und im Gegensatz zu dem sehr zersetzlichen freien Nitrokörper auch in wässeriger Lösung unbegrenzt haltbar.

Natriumsalz: $C_4H_4N_3O_3Na + H_2O$, durch Verdunstenlassen einer Lösung von äquivalenten Mengen des Nitrokörpers und Natronlauge erhalten, bildet feine krystallinische, dreieckige Blättchen.

Analyse: Für $C_4H_4N_2O_3Na + H_2O$,	Gefunden:	Berechnet:
Na:	12,29 %	12,51 %

Kaliumsalz: $C_4H_4N_3O_3K + H_2O$, ist etwas dunkler als das Natriumsalz; krystallisiert ebenfalls in sehr schönen gelben Blättchen.

Analyse: Für $C_4H_4N_2O_3K + H_2O$,	Gefunden:	Berechnet:
K:	19,25 %	19,54 %

Silbersalz: $C_4H_4N_3O_3Ag + H_2O$, fällt aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als gallertartiger voluminöser gelber Niederschlag aus, der sich rasch zusammenballt.

Wasserbestimmung: 0,2979 g des lufttrocknen Silbersalzes verloren bei 100° 0,0199 g Wasser.

Für $C_4H_4N_3O_3Ag + H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	6,52 %	6,71 %

Analyse: 0,2003 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1142 g Chlorsilber.

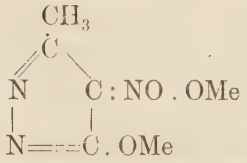
Für $C_4H_4N_3O_3Ag$,	Gefunden:	Berechnet:
Ag:	42,88 %	43,16 %

Äthylester: $C_4H_4N_3O_3 . C_2H_5$; die Esterifikation des Nitromethylpyrazolons vermittelst des Silbersalzes und Jodäthyl lieferte, neben viel öligen Produkten, ein in Äther und Benzol ziemlich leicht, in Ligroin schwer lösliches krystallinisches Pulver, von fast weisser, schwach braungelber Farbe. Der Ester schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 92°. Durch Natronlauge wird er rasch zerstört.

Stickstoffbestimmung: 0,1266 g Ester gaben 27,72 cm^3 Stickstoff bei 25° und 750,3 mm Druck.

Für $C_6H_9N_3O_3$	Gefunden:	Berechnet:
N	24,47 %	24,60 %

Dimetallsalze.



Während die Alkalimonosalze sich mit gelber Farbe in Wasser lösen, besitzt die Lösung der Dimetallsalze die Farbe der Dichromate. Dass dieser Umschlag der Farbe einer durch Alkali bewirkten Isomerisation der Gruppen .NH—CO. zu .N=C(OMe). zuzuschreiben ist, geht wohl schon daraus hervor, dass das Nitroderivat des Phenylmethylpyrazolons[1]), bei dem das Imidwasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist, durch Alkalien nur den der Isomerisation von Nitro in Isonitro eigentümlichen Farbenumschlag in gelb zeigt, ohne durch Überschuss von Alkali rot zu werden.

Die roten Di-Alkalisalze sind sehr unbeständig. Bringt man 1 Mol. Nitrokörper mit 2 Mol. Kali oder Natronlauge im Vakuumexsiccator zur Trockene, so bleiben pulverige rote Massen zurück, die auf der Thonplatte mit Wasser befeuchtet sofort unter Abspaltung von Alkali wieder die gelben Monosalze ergeben. Ein Diammoniumsalz ist überhaupt nicht existenzfähig; die ammoniakalische Lösung des Nitrokörpers bleibt auch bei starkem Überschuss von Ammoniak stets gelb. Analysirbar ist nur das

Di-Silbersalz: $C_4H_3N_3O_3Ag_2 + 2\,H_2O$; dasselbe fällt aus der frischbereiteten Lösung von 1 Mol. Nitrokörper und 2 Mol. Natron durch Silbernitrat als dicker gelatinöser Niederschlag von orangegelber Farbe, der sich beim Trocknen in eine ziegelrote krystallinische Masse umwandelt. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert es leicht ein Molekül Wasser, während das zweite Molekül Wasser nur durch längeres Erhitzen auf ca. 80° auszutreiben ist.

Analyse: Wasserbestimmung: 0,7504 g des lufttrockenen Salzes verloren im Exsiccator 0,0376 g Wasser, beim Erhitzen auf 80° 0,0727 g.

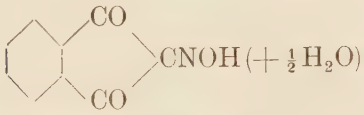
Für $C_4H_3N_3O_3Ag_2 + 2\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
$1\,H_2O$	4,59 %	4,56 %
$2\,H_2O$	9,17 %	9,65 %

1) Annalen 283, 185.

Analyse: 0,3230 g lufttrocknes Ag-Salz lieferten 0,2358 g AgCl.

Für $C_4H_3N_3O_3Ag_2 + 2\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	54,96 %	54,91 %

Isonitrosodiketohydrinden.



Bei der direkten Nitrosierung von Diketohydrinden nach W. Wislicenus[1]), wie auch bei der Darstellung des Diketohydrindens aus dem Natriumdiketohydrindenkarbonsäureester bildet sich bis zu 80 % Bindon[1]). Viel besser erhält man das Isonitrosoderivat direkt aus dem Diketoester.

1 Mol. Natriumdiketohydrindenkarbonsäureester wird in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, und unter Umschütteln in noch siedend heisser Lösung erst mit 1 Mol. 40 % Schwefelsäure, dann mit 1 Mol. Natriumnitrit und schliesslich noch mit 1½ Mol. 40 % H_2SO_4 versetzt. Nachdem die Karboxäthylgruppe unter heftiger Kohlensäureentwickelung abgespalten ist, fügt man koncentrierte Natriumnitritlösung im Überschusse zu und kühlt sofort rasch ab. Ist die Reaktion richtig verlaufen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und ausgewaschen, nach dem Trocknen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig von Bindon befreit wird.

Die so erhaltenen gelben dreieckigen Blättchen schmelzen, wie Wislicenus angiebt, bei 198—199°; nach mehrmaligem Umkrystallisieren bezw. Ausfällen aus dem Kaliumsalz durch Säuren aber erst bei 204°. Die Ausbeute beträgt ca. 30 % des angewandten Karbonsäureesters.

Aus Wasser krystallisiert das Isonitrosodiketohydrinden in langen feinen grünstichiggelben Nädelchen mit ½ Mol. Wasser, das bei 100° langsam entweicht.

Wasserbestimmung: 0,1579 g Substanz verloren 0,0077 g Wasser.

[1]) Ann. Chem. 277, 362.

Für $C_9H_5NO_3 + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	4,88 %	4,90 %

Die in der Kälte schwach grünlichgelbe wässerige Lösung des Isonitrosodiketohydrindens verändert ihre Farbe beim Erhitzen fast gar nicht, insbesondere färbt sie sich nicht wie die der Violursäure rosarot. Diese Rotfärbung tritt aber schon durch die geringsten Spuren von freien Alkalien, Alkalikarbonaten und hydrolysierten Salzen auf, sogar schon durch Natriumacetat, das doch nur in sehr geringem Grade hydrolysiert ist.

Dass aber in der grünlichgelben Lösung des Isonitrosodiketohydrindens, entsprechend seinem Dissociationsgrade (K = 0,00018) violette Ionen vorhanden sind, die nur durch die gelbe Farbe des undissociierten Anteiles verdeckt werden, wurde durch Vermischen von gelber Paranitrophenolnatriumlösung mit dem violetten Natronsalze des Isonitrosodiketohydrindens erwiesen; es trat auch hier grünlichgelbe Farbe auf, die erst bei Zusatz von mehr Natronsalz braunrot und dann violettrot wurde. Infolge der Verschiedenheit der Farbe von Salz- und Säurelösung war es unmöglich, den Dissociationsgrad der Wasserstoffverbindung nach der von Ostwald und Donnan angegebenen Methode auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen. Da der durch Säuren bewirkte Umschlag von rosarot über bräunlichrot in ganz schwach grünstichig gelb scharf und deutlich zu erkennen ist, so kann das Isonitrosodiketohydrinden als Indikator bei der Titration von Alkalien verwandt werden (s. unten).

Bislang war von dem Isonitrosodiketohydrinden nur bekannt, dass es sich mit rosaroter Farbe in Alkali löst. Da es die für die Violursäure charakteristische Gruppe CO . CNOH . CO besitzt, so war zu erwarten, dass es bei Salzbildung ein ähnliches Verhalten zeigen werde, wie die Violursäure. In der That berechtigt auch der Farbenreichtum seiner Salze dazu, das Isonitrosodiketohydrinden geradezu als die Violursäure der Benzolreihe zu bezeichnen.

Salze aus Isonitrosodiketohydrinden.

Es gibt zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze zeigen in festem wasserfreiem Zustande braune bis granatrote Farbe, ihre wässerige Lösung ist ebenfalls bräunlichrot.

Die Neutralsalze besitzen sehr verschiedene Farbe; sie lösen sich mit violettroter Farbe in Wasser. Während die festen wasserfreien Salze carminrot bezw. bläulich grün sind, zeigen ihre stark verdünnten wässerigen Lösungen gleiche violette Farbe und übereinstimmende Absorptionspektren. Diese Farbe ist auch noch bei der Verdünnung $v = 1500$ vorhanden, wo eine vollkommene Dissociation eingetreten ist. Die koncentrierten Alkalisalzlösungen hingegen sind verschiedenfarbig; die des Lithiumsalzes ist tief violettrot, die des Cäsiumsalzes dunkelveilchenblau.

Neutrales Natriumsalz, $C_9H_4NO_3Na$. hellkarminrot; In einer Lösung von 1 Mol. Isonitrosodiketohydrinden in der berechneten Menge Natronlauge ist die Tension zur Abscheidung eines sauren Salzes vorhanden. Beim Eindampfen krystallisiert nämlich das weiter unten beschriebene braungelbe saure Salz aus; das Filtrat ergiebt im Vakuum schliesslich dunkelviolette alkalisch reagierende Massen von wechselndem Natrongehalt. Versetzt man dagegen die ursprüngliche Lösung mit Alkohol, so fällt das neutrale Natronsalz als feinkrystallinischer hellcarminroter Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_9H_4NO_3Na$ entspricht.

Analyse: 0,2057 g Substanz gaben 0,0723 g Natriumsulfat.

Für $C_9H_4NO_3Na$:	Gefunden:	Berechnet:
Na	11,39 %	11,69 %

Saures Natriumsalz $C_9H_4NO_3Na + C_9H_5NO_3 + 1^1/_2\,H_2O$; bräunlich orangegelb. Wird am besten dargestellt durch Kochen von 2 Mol. Isonitrosodiketohydrinden mit 1 Mol. Natronlauge und krystallisiert beim Erkalten in dicken glänzenden braungelben Blättchen aus, die zerrieben ein orangegelbes Pulver darstellen und unter Wasserverlust bei 110° broncefarben werden.

Analyse: 0,1743 g Substanz gaben 0,0307 g Natriumsulfat 0,1254 g Substanz verloren bei 110° 0,0083 g Wasser.

Für $C_{18}H_9N_2O_6Na + 1^1/_2\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
Na	5,71 %	5,77 %
H_2O	6,62 %	6,77 %

Neutrales Kaliumsalz: $C_9H_4NO_3K$; grün (himmelblau) Beim Einengen der wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von Isonitrosodiketohydrinden und Kaliumhydroxyd krystallisiert

das neutrale Salz in Form grüner verfilzter Nädelchen aus. Es enthält kein Krystallwasser. Aus stark alkalischer Lösung abgeschieden, zeigen die Krystalle, solange sie noch mit Mutterlauge befeuchtet sind, himmelblaue Farbe, werden jedoch beim Trocknen sofort grün. Versetzt man die absolut alkoholische Lösung der Säure mit 1 Mol. Kaliumäthylat, so erhält man ebenfalls das grüne Kaliumsalz.

Analyse: 0,3314 g Substanz gaben 0,1355 g Kaliumsulfat.

Für $C_9H_4NO_3K$:	Gefunden:	Berechnet:
K	18,28 %	18,36 %

Saures Kaliumsalz: $C_9H_4NO_3K + C_9H_5NO_3$, granatrot; entsteht nicht wie das saure Natriumsalz, aus der Lösung von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Kali, also durch Zersetzung des neutralen Salzes, sondern nur aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Kali oder auch beim Kochen von 1 Mol. des neutralen Kaliumsalzes mit 1 Mol. Isonitrosodiketohydrinden, bis alles in Lösung gegangen ist. Das Salz krystallisiert in derben glänzenden granatroten Nadeln, die zerrieben rostbraun sind.

Analyse: 0,2858 g Substanz lieferten 0,0629 g Kaliumsulfat.

Für $C_{18}H_9N_2O_6K$:	Gefunden:	Berechnet:
K	9,88 %	10,07 %

Rubidiumsalz: a) $C_9H_4NO_3Rb + 1\,H_2O$, veilchenblau.
b) $C_9H_4NO_3Rb$, wasserfrei blaugrün.

Dampft man die durch Kochen äquivalenter Mengen von Rubidiumkarbonat und Isonitrosodiketohydrinden erhaltene wässerige Lösung ein, so krystallisieren lange, veilchenblaue Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; dieselben werden an der Luft, rascher bei 100° wasserfrei und dabei blaustichig grün. Verwendet man einen Überschuss von Rubidiumkarbonat, so ist der Krystallwassergehalt grösser und schwieriger zu entfernen.

Wasserbestimmung: 0,4164 g Salz verloren bei 100° 0,0260 g Wasser.

Für $C_9H_4NO_3Rb + 1\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	6,25 %	6,49 %

Cäsiumsalz: a) $C_9H_4NO_3 + 2\,H_2O$, dunkelveilchenblau,
b) $C_9H_4NO_3$, wasserfrei: bläulich-grün.

Aus der kochend bereiteten Lösung von 1 Mol. Cäsiumkarbonat und 1 Mol. Isonitrosodiketohydrinden krystallisieren

lange dunkelveichenblaue Nadeln, die schon nach mehrtägigem Stehen an der Luft ihr Wasser vollkommen verlieren und dabei in das bläulichgrüne wasserfreie Salz übergehen.

Wasserbestimmung: 0,2691 g verloren bei 100° 0,0295 g Wasser.

Für $C_9H_4NO_3C_3 + 2\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	11,08 %	10,96 %

Lithiumsalz: a) $C_9H_4NO_3Li + 2\,H_2O$; hellrot,
b) $C_9H_4NO_3Li$ wasserfrei; karmin-orangerot

Wird in analoger Weise erhalten, und bei 100° wasserfrei.

Wasserbestimmung: 0,6017 g Substanz verloren 0,0974 g H_2O.

Für $C_9H_4NO_3Li + 2\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	16,21 %	16,44 %

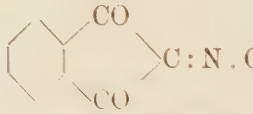
Silbersalz: $C_9H_4NO_3Ag$; olivgrün.

Wird durch Doppelzersetzung gefällt; geht bei längerem Stehen unter Wasser in ein saures rosarotes Salz über: das trockene Salz verpufft beim Erhitzen.

Silberbestimmung: 0,3431 g Salz gaben 0,1308 g Silber.

Für $C_9H_4NO_3Ag$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	38,32 %	38,27 %

Ammoniumsalze. Leitet man trockenes Ammoniakgas vorsichtig in die benzolische Lösung des Isonitrosodiketohydrindens, so bildet sich primär ein saures orangegelbes Ammoniumsalz, das bei weiterem Einleiten in ein hellrosarotes Neutralsalz übergeht.

Benzylester. 

Der Versuch, das Kaliumsalz zu benzylieren, verlief negativ. Dagegen lieferte das grüne Silbersalz beim Erhitzen mit der berechneten Menge Benzylchlorid auf dem Wasserbade in benzolischer Lösung eine befriedigende Ausbeute an Benzylester; derselbe bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol feine hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 148° und ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

Stickstoffbestimmung: 0,2354 g Substanz gaben 10,88 cm^3 Stickstoff bei 20° und 749,41 mm Druck.

Für $C_{16}H_{11}NO_3$:	Gefunden:	Berechnet:
N	5,21 %	5,30 %

Die Salzbildung von Isonitrosodiketohydrinden und Violursäure bei sehr tiefer Temperatur, d. i. bei Kühlung durch flüssige Luft lieferte einige bemerkenswerte Resultate.

Leitet man trockenes Ammoniakgas auf die durch flüssige Luft gekühlte Toluollösung des Isonitrosodiketohydrindens, so wird das Ammoniak natürlich sofort fest und eine Reaktion kann nicht eintreten; lässt man aber die Temperatur bis zur Verflüssigung des Ammoniakschnees steigen und schüttelt die beiden sich nicht mischenden Flüssigkeitsschichten durch, dann geht das Isonitrosodiketohydrinden als Ammonsalz mit smaragdgrüner Farbe in dem flüssigen Ammioniak in Lösung und bildet nach dem Verdampfen des Ammoniaks das rote neutrale Ammonsalz.

Auch das Natriumsalz des Isonitrosodiketohydrindens ist mit smaragdgrüner Farbe in flüssigem Ammoniak löslich.

Das entsprechende Silbersalz löst sich dagegen nicht, bleibt aber nach dem Verdampfen des Ammoniaks als grauviolettes Ammoniakadditionsprodukt zurück: $C_9H_4NO_3Ag + 2\,NH_3$.

Dasselbe ist in Wasser löslich, verliert an der Luft allmählich Ammoniak und wird violettrot.

Silberbestimmung: 0,1341 g Salz lieferten 0,0464 g Silber.

Für $C_9H_4NO_3Ag + 2\,NH_3$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	34,63 %	34,20 %

Lässt man Kaliumäthylat in absolut alkoholischer Lösung durch flüssige Luft erstarren, kühlt gleichzeitig die absolut alkoholische Lösung von Isonitrosodiketohydrinden soweit ab, dass sie bei etwa 120° zu gelatinieren beginnt und schichtet die Gallerte auf das erstarrte Kaliumäthylat, so tritt keine Reaktion ein. Sobald jedoch die untere Schicht bei — 120° erweicht, beginnt an der Berührungsfläche die Salzbildung, die sich durch Auftreten einer rosaroten Farbe anzeigt.

Ähnlich wie das Isonitrosodiketohydrinden verhält sich die Violursäure. Ihr Natriumsalz ist zwar in flüssigem Ammoniak

unlöslich; doch löst sich das Ammonsalz mit himmelblauer Farbe, ebenso giebt ihr Silbersalz ein Ammonikadditionsprodukt von grauer Farbe.

Zum Unterschiede von den Monometallvioluraten verändern die Salze aus Isonitrosodiketohydrinden beim Erhitzen unter Benzol auf 130° ihre Farbe nicht. Da dieser Farbenwechsel bei den Violuraten durch eine intramolekulare Atomverschiebung und speziell durch die Annahme einer Umlagerung der Gruppe CO.NH in C(OH): N erklärt wird, ist auch die Unveränderlichkeit der Salze aus Isonitrosodiketohydrinden einfach dadurch erklärt, dass dieselben überhaupt keine intramolekular verschiebbaren Wasserstoffatome enthalten.

Erhitzt man aber das saure Natronsalz im Rohre mit viel Benzol auf 140° so wird die Hälfte der Säure ausgelaugt und es hinterbleibt das karminrote Neutralsalz.

Beim sauren Kaliumsalze gelang ein analoger Versuch nicht.

Isonitrosodiketohydrinden als Indikator für Alkalimetrie.

Säuert man die tiefkarminrote alkalische Lösung des Isonitrosodiketohydrindens an, so tritt beim Neutralisationspunkte deutlicher und scharfer Umschlag über ein bräunliches Rot in ein ganz schwaches grünstichiges Gelb ein, der selbst in der äusserst verdünnten Lösung noch sehr scharf und viel intensiver ist als der des Methylorange und des Lackmus. Deshalb ist Isonitrosodiketohydrinden schon aus diesem Grunde den beiden genannten Indikatoren für die Titration von Alkalien vorzuziehen; da ferner das Isonitrosodiketohydrinden ($K = 0{,}00018$) stärker dissociiert ist, als Kohlensäure ($K = 0{,}00003$) kann es auch zur Titration von Bikarbonaten dienen. Ferner lässt es sich zum qualitativen Nachweise der geringsten Spuren von Karbonaten und Bikarbonaten verwenden, wo alle anderen Indikatoren versagen. So gab ein durch Spuren von Calciumkarbonat verunreinigtes Kochsalz mit keinem der gebräuchlichen Indikatoren alkalische Reaktion, färbte sich aber auf Zusatz von Isonitrosodiketohydrindenlösung deutlich rosarot.

Auch Phenolphtalein kann durch den fraglichen Indikator ersetzt werden, wenn es sich nur um Titration freien Alkalis

(bei Abwesenheit von CO_2) handelt, da der Umschlag ebenso deutlich ist und bei Anwendung von Isonitrosodiketohydrinden jeder Fehler durch Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure ausgeschlossen ist

Zu vermeiden ist nur ein Überschuss des Indikators, da derselbe eine relativ starke Säure darstellt. Verwandt wird am besten eine Lösung von 0,7 g im Liter, die sich beim Erwärmen leicht herstellen lässt und von der wenige Tropfen für eine Bestimmung genügen. Titriert wird natürlich mit starken Säuren auf Eintritt der grünstichiggelben Farbe.

Ausgeführt wurden nachstehende Titrationen:

25 cm³ kohlensäurefreie Natronlauge verbrauchten mit

Indikator	Phenolphthalein	17,16, 17,14 cm³ 1/10 norm. HCl
	Isonitrosodiketohydrinden	17,15, 17,17 cm³ 1/10 norm. HCl

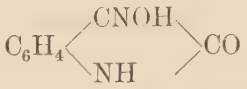
0,2000 $NaHCO_3$ verbrauchten zur Neutralisation 23,75 cm³, statt berechnet: 23,79 cm³ 1/10 norm. HCl

0,5929 $NaHCO_3$ verbrauchten zur Neutralisation 70,39 cm³, statt berechnet: 70,52 cm³ 1/10 norm. HCl.

Die in Wasser unlöslichen Karbonate wurden feinst gepulvert mit wenig heissem Wasser überschichtet, und nach Zusatz des Indikators solange mit Salzsäure vorsichtig versetzt, bis auch bei längerem Erwärmen die rosarote Farbe nicht mehr wiederkehrte.

0,3827 $CaCO_3$ verbrauchten zur Neutralisation 76,50 cm³, statt berechnet: 76,55 cm³ 1/10 norm. HCl.

0,5233 $CaCO_3$ verbrauchten zur Neutralisation 104,25 cm³, statt berechnet: 104,50 cm³ 1/10 norm. HCl.

Isatoxim. 

Dass das Isatoxim ebenfalls eine Pseudosäure ist, wurde in der vorstehenden Arbeit nachgewiesen. Zum Unterschiede von fast sämtlichen anderen α-Oximidoketonen ist jedoch die Farbe seiner sämtlichen Salze mit Ausnahme des roten Silbersalzes so gut wie gar nicht von der der Wasserstoffverbindung ver-

schieden. Das feste Oxim sowie seine nur minimal dissociierten Lösungen sind gelb; dieselbe Farbe zeigt auch der neudargestellte Benzylester, ebenso die Alkalisalze in festem und gelöstem Zustande, auch die Salze der Erdalkalien Ba, Sr, Ca und der Schwermetalle, vor allem das Quecksilbersalz.

Natriumsalz: $C_8H_5N_2O_2Na + 6\,H_2O$, gelb. Krystallisiert aus der Lösung äquivalenter Mengen von Oxim und Natronlauge beim Einengen der Lösung in schönen, dicken Prismen mit 6 Mol. Wasser, das bei 100° rasch entweicht.

Wasserbestimmung: 0,3308 g Salz verloren 0,0965 g Wasser.

Für $C_8H_5N_2O_2Na + 6\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	36,89 %	36,99 %

Kaliumsalz: $C_8H_5N_2O_2K + 3\,H_2O$, gelb. Wird analog wie das Natronsalz in wohlausgebildeten langen Prismen mit 3 Mol. Wasser erhalten.

Wasserbestimmung: 0,5260 g Salz verloren 0,1119 g Wasser.

Für $C_8H_5N_2O_2K + 3\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	21,28 %	21,26 %

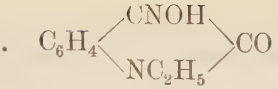
Isatoximbenzylester $C_6H_4 \begin{cases} C : NOC_7H_7 \\ NH \end{cases} CO$

entsteht sowohl bei der Benzylierung des Silbersalzes mit Benzylchlorid als auch durch Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Isatin: er schmilzt bei 169—170° und ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Eigentümlich ist, dass sich die gelbe benzolische Schicht des Esters beim Schütteln mit Natronlauge rot färbt, ohne dass sich in der Lauge etwas löst; diese Färbung konnte erst durch wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt werden. Ob sie auf einer partiellen Isomerisation der Gruppen CO — NH zu C(OH) = N beruht, muss dahingestellt bleiben, ist aber deshalb wahrscheinlich, weil der unten beschriebene analoge Ester aus Äthylisatoxim mit der Gruppe CO — $N(C_2H_5)$ unter gleichen Umständen durch Berührung mit Natron seine Farbe nicht ändert.

Stickstoffbestimmung: 0,0793 g Ester gaben 7,83 cm^3 N bei 17° und 750,3 mm Druck.

Für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:	Berechnet:
N	11,36 %	11,12 %

Aethylisatoxim. 

Das Oxim wurde nach v. Baeyer durch Oximierung von Aethylpseudoisatin dargestellt, welches mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Es verhält sich dem nicht äthylierten Oxim in jeder Weise ähnlich, nicht nur als Pseudosäure, als welche es in der voranstehenden Arbeit erwiesen wurde, sondern auch hinsichtlich der Gleichfarbigkeit sämtlicher seiner Salze, auch des Silbersalzes, sowie der ursprünglichen Wasserstoffverbindung und ihres Benzylesters. Die intromolekulare Atomverschiebung bei der Salzbildung ist also bei beiden Isatoximen nicht wie bei den übrigen Oximidoketonen mit einem Farbenumschlag verknüpft. So zeigt die wässerige Lösung des Oxims ebenso wie seine Lösung in der berechneten Menge Alkalilauge die gleiche schwach grünlichgelbe Farbe.

Salze aus Aethylisatoxim.

Kaliumsalz: $C_{10}H_9N_2O_2K + 1\,H_2O$, gelb. Wurde durch Auflösen von 1 Mol. Oxim in 1 Mol. Kali erhalten. Es zeigt wenig Neigung zur Krystallisation; der beim Eindampfen hinterbleibende Krystallbrei wurde auf der Thonplatte abgepresst, mit Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisiert. Das so erhaltene Salz enthält 1 Mol. Wasser und wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ohne Farbenänderung wasserfrei.

Wasserbestimmung: 0,6571 g Salz verloren 0,0486 g H_2O.

Für $C_{10}H_9N_2O_2K + 1\,H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	7,57 %	7,86 %

Silbersalz: $C_{10}H_9N_2O_2Ag$, gelb. Durch doppelte Umsetzung erhalten und über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: 0,3809 g Substanz gaben 0,1785 g Chlorsilber.

Für $C_{10}H_2N_2O_2Ag$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	36,07 %	36,38 %

Aethylisatoximbenzylester. $C_6H_4\begin{cases}CNOC_2H_7\\NC_2H_5\end{cases}CO$

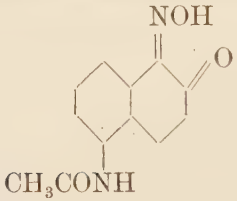
Der aus dem Silbersalz und Benzylchlorid erhaltene Ester war identisch mit dem durch Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Äthylisatin dargestellten Produkt. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange grünlichgelbe Nadeln, die bei 96° schmelzen.

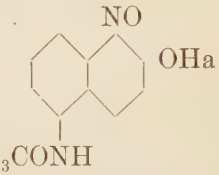
Die benzolische Lösung des Esters wird beim Schütteln mit Natronlauge nicht wie die des Isatoximbenzylesters rotgelb gefärbt.

Stickstoffbestimmung: 0.1243 g Ester gaben 11,03 cm³ Stickstoff bei 16,2° und 748,8 mm Druck.

Für $C_{17}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:	Berechnet:
N	10,18 %	10,00 %

Acetaminonaphtochinonoxim ⟷ Acetaminonitrosonaphtol.





Die Untersuchung des Acetaminonaphtochinonoxims versprach deshalb ein besonderes Interesse, weil dieses Chinonoxim nach Kehrmann[1]) in zwei Modifikationen existieren soll, die vielleicht zu den hier untersuchten Umlagerungen in Beziehung stehen könnten.

Das Oxim wurde nach Kehrmanns Angaben aus 2, 7-Aminonaphtol erhalten, das in dankenswerter Weise von der Chemischen Fabrik „Leopold Casella“ zur Verfügung gestellt wurde; es konnte jedoch trotz wiederholt angestellter und verschiedentlich modifizierter Versuche stets nur in der gelben und nicht in der zweiten, nach Kehrmann roten Modifikation erhalten werden. Zwar färbte sich das gelbe Oxim beim längeren Stehen unter Säure braungelb, jedoch war diese Farbenänderung nur durch oberflächliche, allmählich immer tiefergreifende Zer-

[1]) Berl. Ber. 33. 1539.

setzung bedingt, da es sich nach einiger Zeit nicht mehr mit der charakteristisch grünlichgelben Farbe in verdünnter Natronlauge klar löste. Solange also Kehrmann die Bedingungen, unter denen die rote Modifikation auftreten soll, nicht genauer präzisiert, ist die Existenz derselben zu bezweifeln.

Leider konnte infolge der Unlöslichkeit des Körpers selbst in warmem Wasser die Leitfähigkeit nicht bestimmt werden. Die heissgesättigte wässerige Lösung des durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigten Oxims reagiert weniger deutlich sauer als die gleichkonzentrierte Lösung des Chinonoxims; seine Affinitätskonstante ist also jedenfalls nicht grösser als 0,000033.

Alle genügend verdünnten Lösungen in Alkalien sind gelblich-grün, die konzentrirten wie die der Chinonoxime braunrot.

Natronsalz: hellgrün; ist bereits von Kehrmann beschrieben; die aus berechneten Mengen Oxim und Natronlauge dargestellte Salzlösung reagiert nicht stärker alkalisch als Natriumacetat. Daraus folgt in Analogie mit den Chinonoximen, dass auch das vorliegende Oxim eine Pseudosäure ist.

Kaliumsalz: $C_{12}H_{10}N_2O_2K$, hellgrün; fällt aus der konzentrierten wässerigen Lösung des Oxims in der berechneten Menge Kalilauge auf Zusatz von Alkohol in hellgrünen, lebhaft an Nitrosodimethylanilin erinnernden Blättchen aus.

Analyse: 0,3183 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1083 g Kaliumsulfat.

Für $C_{12}H_{10}N_2O_3K$:	Gefunden:	Berechnet:
K	15,28 %	14,87 %

Die mit Ba-, Ca-, Sr-, Zn- und Cd-Salzen erhaltenen Fällungen sind alle schmutzig braungrün.

Silbersalz: $C_{12}H_{10}N_2O_3Ag$, aus dem Kaliumsalze durch doppelte Umsetzung erhalten, besitzt die Farbe des Oxims und verpufft beim Erhitzen.

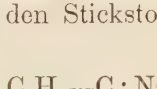
Analyse: 0,2281 g Salz gaben 0,0740 g Silber.

Für $C_{12}H_{10}N_2O_3Ag$:	Gefunden:	Berechnet:
Ag	32,44 %	31,93 %

Das Quecksilbersalz fiel zunächst als braunroter Niederschlag, der nach dem Trocknen braungelb wurde. Vermutlich

sind also Silber- und Quecksilbersalz — hier wie bei der Violursäure — Pseudosalze mit der Gruppe .CO — CNO (Ag oder Hg, oder mit der Bindung des Metalls an den Stickstoff der Acetaminogruppe.

Phenanthrenchinonoxim.



Das intensiv goldgelbe Oxim reagiert in heissgesättigter wässeriger Lösung neutral, konnte jedoch infolge seiner geringen Löslichkeit nicht geleitet werden. Die von H. Goldschmidt dargestellten Ester sind goldgelb, wie das freie Oxim.

In Alkalilauge löst es sich mit braungrüner Farbe auf.

Saures Kaliumsalz: $C_{14}H_8NO_2K + C_{14}H_9NO_2$, gelb; aus der alkalisch reagierenden Lösung von 1 Mol. Oxim in 1 Mol. alkoholischem Kali fällt beim Eindampfen nicht das Neutralsalz, sondern das saure Salz aus.

Analyse: 0,2162 g Salz gaben 0,0424 g Kaliumsulfat.

Für $C_{14}H_8NO_2K + C_{14}H_9NO_2$:	Gefunden:	Berechnet:
K	9,04 %	8,71 %

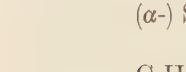
Neutrales Natriumsalz: $C_{14}H_8NO_2Na$, moosgrün; konnte ebenso wie das neutrale grüne Kaliumsalz nur aus überschüssiger Alkalilauge erhalten werden; die moosgrünen Blättchen wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und analysiert.

Analyse: 0,2217 g Salz gaben 0,0621 g Natriumsulfat.

Für $C_{14}H_8NO_2Na$:	Gefunden:	Berechnet:
Na	9,08 %	9,39 %

Alle übrigen Salze, auch das Silbersalz, sind schmutzigbraungrün, nur das Quecksilbersalz ist orangegelb, dürfte also ein Pseudosalz sein.

Stereoisomere Benzilmonoxime.

(α-) Syn-Benziloxim  und (β-) Anti-Benziloxim

die bezüglich ihrer sauren Natur mit einander verglichen werden sollten, erwiesen sich leider hierzu als wenig geeignet.

Das stabile Antioxim vom Smp. 113° löst sich nicht einmal in 2 Mol. Natronlauge auf, ist also nur minimal salzbildend.

Die alkalischen Lösungen, die man nur durch Alkoholzusatz herstellen kann, sind fast farblos.

Das labile Synoxim vom Smp. 138° konnte durch Oximierung des Benzils in alkalischer Lösung nach Auwers und V. Meyer[1]) bei gewöhnlicher Temperatur niemals in nennenswerter Ausbeute erhalten werden. Wird dagegen die Oximierung bei ca. — 15° vorgenommen, so fällt beim Ansäuern des auf Zimmertemperatur erwärmten Reaktionsgemisches, und zwar nicht ölig, sondern sofort krystallinisch das fast reine α-Oxim aus, das schon nach zweimaligem Auslaugen mit Benzol und darauffolgendem Umkrystallisieren aus 30-prozentigem Alkohol konstant bei 138° schmilzt.

Das Synoxim reagiert zwar auch in heissgesättigter wässeriger (v = ca. 1000) neutral, löst sich aber leicht schon in der berechneten Menge Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf.

Das Natriumsalz: $C_6H_5—C(=N—O—Na)—C—C_6H_5$,

kann trotz seiner alkalischen Reaktion nicht sehr weitgehend hydrolysiert sein. Denn obgleich der Umfang der Hydrolyse durch Verseifung mit Methylacetat nicht quantitativ bestimmt werden konnte, da das hierdurch regenerierte Benziloxim fast augenblicklich auszufallen begann, so zeigt doch die Leitfähigkeit qualitativ nur eine geringe Hydrolyse an, da die △-Werte bei steigender Verdünnung abnehmen und $\triangle_{1024-32}$ nur wenig grösser ist als bei Neutralsalzen.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1924	△
μ	68,1	72,7	73,9	76,5	79,6	80,8	12,7
μ	67,2	—	—	—	—	80,9	13,7

Obgleich also durch Vergleich zwischen Wasserstoffverbindung und Natriumverbindung nicht exakt nachgewiesen werden konnte, dass auch dieses Oxim eine Pseudosäure ist, so wird dies doch durch die Ammoniakreaktion unzweifelhaft dargethan. Denn beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas

[1]) Berl. Ber. 26, 797.

in die Benzollösung des Oxims entsteht kein Ammonsalz; dagegen wird aus der Lösung des Oxims in gewöhnlichem Äther fast momentan das Ammonsalz in Form eines schwach gelben Pulvers ausgefällt, welches nunmehr in Benzol unlöslich ist.

Analog wie das Benziloxim verhalten sich trockenem Ammoniakgas gegenüber nur das Isatoxim und das Äthylisatoxim. Alle übrigen in vorstehender Arbeit behandelten α-Oximidoketone, nämlich: Isonitrosothiohydantoin, die beiden Oximidopyrazolone, das Isonitrosodiketohydrinden, Acetaminonaphtochinonoxim und Phenanthrenchinonoxim werden dagegen durch Ammoniak auch in indifferenten Lösungsmitteln sofort als Ammonsalze gefällt.

Isatoxim und Äthylisation sind also sowohl zufolge ihres elektrochemischen Verhaltens (gemäss der vorangehenden Abhandlung) als auch zufolge ihres Verhaltens gegen Ammoniak Pseudosäuren; das Benziloxim ist bisher nur durch die Ammoniakreaktion, die übrigen Oximidoketone sind umgekehrt nur durch ihr elektrochemisches Verhalten sicher als Pseudosäuren erwiesen worden.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Barth, Sohn des Kaufmannes Heinrich Barth und der Auguste Barth geb. Huber bin am 8. September 1877 zu Frankfurt am Main geboren. Meine Konfession ist die protestantische. In meiner Vaterstadt besuchte ich die Souchay-Schule, das Städt. Lessing-Gymnasium und das Kgl. Kaiser-Friedrichs-Gymnasium, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich widmete mich darauf während dreier Semester an der Grossherzogl. Technischen Hochschule zu Darmstadt dem Studium der Elektrochemie und bezog im im Herbste 1899 die Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg, wo ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch bis Pfingsten 1901 arbeitete.

Während meiner Studienzeit in Darmstadt und in Würzburg besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herrn Professoren und Dozenten: Dr. Staedel, Dr. Dingeldey, Dr. Kolb, Dr. Scheuring, Dr. Zeissig, Dr. Dieffenbach, Dr. Krauss, Dr. Henneberg, Dr. Heyl, Dr. Wirtz, Dr. Chelius, Dr. Lepsius, Dr. Vaubel, Dr. Hantzsch, Dr. Tafel, Dr. Medicus, Dr. Ley, Dr. Beckenkamp, Dr. Röntgen, Dr. Wien.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle aufrichtigen herzlichen Dank.